



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Physique

École doctorale : Sciences de la matière

présentée par

Ghassen SAIDANI

préparée dans l'équipe Astrochimie Expérimentale
Institut de Physique de Rennes UMR CNRS 6251
Composante universitaire : UFR SPM

**Thèse soutenue à Rennes
le 28 juin 2012**

devant le jury composé de :

Robert Georges

Professeur de l'université de Rennes 1 / *président*

Éric THERSEN

Professeur de l'université de Lille 1 / *rapporteur*

David RONDEAU

Professeur de l'université de Bretagne Occidentale /
rapporteur

Jean-Luc LE GARREC

Maitre de Conférences de l'université de Rennes 1 /
examineur

Charles DESFRANCOIS

Directeur de recherche CNRS de l'université de
Paris 13 / *examineur*

James Brian MITCHELL

Professeur de l'université de Rennes 1 / *directeur*

**Étude de processus
physico-chimiques
d'intérêt pour la
combustion et
l'astrophysique**

REMERCIEMENTS

C'est vraiment émouvant, en tant que doctorant, le moment où j'entreprends d'écrire mes remerciements. Je souhaite par là remercier tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail qui récapitule trois ans de recherche au sein de l'équipe « Astrochimie Expérimentale » récemment appelée Laboratoire de physique moléculaire.

Je souhaite vivement remercier tous les membres du jury, et en premier lieu, les rapporteurs : monsieur David Rondeau et monsieur Éric Therssen qui ont eu la lourde tâche de lire ce manuscrit.

J'exprime ma profonde reconnaissance à monsieur Robert Georges pour avoir accepté de présider mon jury de thèse, à monsieur Charles Desfrancois et monsieur Jean-luc Le Garrec pour s'être également acquitter de la tâche d'examineur.

Je remercie très chaleureusement et très amicalement monsieur James Brian Mitchell mon directeur de thèse. Il a toujours su se rendre disponible quand j'ai eu besoin de son aide et m'a surtout rendu de grands services en me prodiguant de nombreux conseils durant ces trois années. Pour son dévouement, ses conseils et sa bonne humeur je lui présente toute ma reconnaissance et mon profond respect.

Je tiens à remercier très sincèrement monsieur Ludovic Biennier pour sa collaboration pendant les expériences de la cinétique de réaction à haute température et de la correction de plusieurs parties de cette thèse. Ses remarques et conseils avisés m'ont été d'une aide précieuse dans l'élaboration de ce manuscrit.

J'adresse toute ma considération à monsieur Robert Georges, il s'est toujours montré disponible à mon égard. Je lui dois en particulier de m'avoir grandement éclairé sur la partie spectroscopie à haute température et d'accepter de corriger mon chapitre concernant la cinétique de réaction à haute température.

J'ai pris un réel plaisir à collaborer avec madame Sophie Carles lors de l'étude de la réaction d'attachement électronique sur POCl_3 . Elle a aussi contribué à la correction de cette partie de ma thèse. Qu'elle trouve ici mon profond respect et toute ma considération.

Je tiens aussi à remercier monsieur Jean-luc Le Garrec pour sa collaboration durant les expériences au synchrotron SOLEIL et aussi d'attachement électronique sur POCl_3 . Ses nombreuses remarques pertinentes, dont il m'a fait part, ont grandement contribué à améliorer la qualité de ce rapport.

Ensuite je tiens à remercier monsieur François Lique pour m'avoir fourni ses calculs de constante de vitesse de la relaxation vibrationnelle du radical CN et pour m'avoir fait profiter de ses connaissances dans le domaine.

J'exprime aussi ma gratitude à toute l'équipe qui a activement contribué aux expériences sur la ligne Pléiades du synchrotron SOLEIL, ainsi qu'à tous les collaborateurs du projet NanoPléiades.

Je tiens tout particulièrement à rendre hommage à monsieur SUPER Daniel (Daniel Travers) ingénieur en électronique et instrumentation. J'ai apprécié ses compétences professionnelles tout comme ses qualités humaines, sa gentillesse et son dévouement à rendre service. Sans oublier de remercier aussi monsieur Jonathan Courbe ingénieur de conception mécanique pour ses aides et son bon travail qui le conduisait dernièrement à être hiérarchiquement élevé, et dont je le félicite de nouveau. Un hommage aussi à toute l'équipe du pôle mécanique avec qui on travaille en permanence

pour réaliser nos conceptions mécaniques des expériences, notamment notre chambre de combustion transportée au Synchrotron Soleil.

Enfin je tiens à remercier, sans exception, l'ensemble des membres de l'équipe Astrochimie expérimentale pour le bon accueil qu'il m'a réservé, mais aussi pour tous ce que j'ai appris ces trois années sur le plan scientifique, humain et relationnel. Les membres de cette équipe, toujours d'excellente humeur, ont toujours su être à l'écoute d'éventuelles difficultés. Un grand merci...

Je salut tous les « loulous », les thésards avec qui j'ai passé de bons moments : Meryem, Aline, Sidaty, Vivien, Vijay, Sébastien et les nouveaux arrivants Martin, Chantal, Vikesh et je leur souhaite tous de la réussite dans leur carrière.

Enfin, je ne saurai terminer ces remerciements sans souligner l'importance de ma famille dans la réussite de mes études en général, et de ma thèse en particulier. Mes parents, tout d'abord, qui m'ont permis d'effectuer ces études dans d'excellentes conditions et qui m'ont toujours soutenu dans les moments heureux comme dans les plus difficiles. Je souhaite ici leur faire part de toute mon affection et de mon profond respect. Mon frère Noomen qui m'a toujours épaulé et aidé dès mon arrivée en France. Merci à ma sœur Imen. Un grand merci à toute ma famille et mes amis pour leur soutien sans faille.

Sommaire

Chapitre I : Introduction

I.1. Intérêts pour les études en combustion	4
I.1.1. Applications dans le domaine de la combustion	4
I.1.2. Combustion en cosmologie et en astrophysique	4
I.1.2.1. Poussière et particules dans le Milieu InterStellaire (ISM)	6
I.1.2.1.1. Composition du milieu interstellaire.....	6
I.1.2.1.2. Etoiles carbonées	8
I.1.2.1.3. Particules interstellaires carbonées	9
I.1.2.2. Interaction rayonnement-particules interstellaires	10
I.2. Contexte de ce travail	11

Chapitre II : Cinétique chimique en phase gazeuse

II.1. Cinétique chimique et spectroscopie du radical CN à haute température.....	17
II.1.1. Contexte	17
II.1.2. Spectroscopie du radical CN	18
II.1.2.1. Classification des états électroniques - molécule diatomique	18
II.1.2.2. Couplage entre la rotation et le mouvement électronique : Cas de Hund	19
II.1.2.3. Structure du spectre du radical CN - transition $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	21
II.1.3. Méthodes expérimentales d'obtention d'écoulements chauds	24
II.1.3.1. Tubes à chocs	25
II.1.3.2. Réacteur à tube chauffant	25
II.1.4. Dispositif expérimental	26
II.1.4.1. Source haute température	26
II.1.4.2. Système d'injection des gaz	29
II.1.4.3. Technique expérimentale : PLP-LIF.....	30
II.1.4.3.1. Laser de photolyse.....	31
II.1.4.3.2. Laser sonde	33
II.1.4.3.3. Synchronisation et pilotage des lasers	34
II.1.4.4. Production du radical CN.....	36
II.1.4.5. Détection du radical CN.....	36
II.1.4.6. Groupe de pompage	39

II.1.5. Détermination de la température rotationnelle dans un écoulement de gaz chaud par spectroscopie UV.....	40
II.1.5.1. Caractérisation de l'écoulement	40
II.1.5.2. Détermination de la température par spectroscopie du radical CN.....	40
II.1.5.2.1. Détermination de la température rotationnelle	41
II.1.5.2.2. Détermination de la température vibrationnelle	46
II.1.5.2.3. Tracé de Boltzmann.....	51
II.1.6. Relaxation vibrationnelle du radical CN	54
II.1.6.1. Introduction.....	54
II.1.6.2. Modélisation moléculaire.....	55
II.1.6.3. Les interactions intermoléculaires	56
II.1.6.4. Théories des transitions énergétiques	59
II.1.6.5. Résultats.....	65
II.1.7. Mesure de cinétique chimique de réaction du radical CN avec des hydrocarbures	69
II.1.7.1. Éléments de cinétique chimique de réaction bimoléculaire	69
II.1.7.2. Procédure expérimentale	77
II.1.7.3. Réactivité du radical CN avec des hydrocarbures	82
II.1.7.3.1. Réaction de CN avec C ₂ H ₆	83
II.1.7.3.2. Réaction de CN avec C ₂ H ₄	88
II.2. Cinétique chimique de réaction d'attachement électronique à basse température avec la technique CRESU.....	99
II.2.1. Introduction.	99
II.2.2. Modélisation d'un écoulement supersonique	100
II.2.2.1. Vitesse du son et nombre de Mach	101
II.2.2.2. Équation de conservation	102
II.2.2.3. Écoulements isentropiques	103
II.2.2.4. Effets liés à la compressibilité du fluide	104
II.2.3. Méthodes d'obtention d'écoulements froids	106
II.2.3.1. Méthodes cryogéniques.....	106
II.2.3.2. Jets libres.....	107
II.2.3.3. Faisceaux moléculaires croisés.....	108
II.2.3.4. Écoulements supersoniques uniformes en tuyère de Laval	109
II.2.4. Dispositif expérimental	112
II.2.4.1. Principe et fonctionnement du CRESU Ion-Molécule à Rennes	112
II.2.4.2. Production des électrons par Canon à électrons	114
II.2.4.3. Sonde de Langmuir	117
II.2.4.3.1. Détermination du courant de sonde	118

II.2.4.3.2. Le potentiel Flottant : U_f	119
II.2.4.3.3. Le Potentiel Plasma : U_p	119
II.2.4.3.4. Calcul de la densité électronique	120
II.2.4.4. Spectromètre de masse quadripolaire.....	122
II.2.4.4.1. Les filtre quadripolaire.....	123
II.2.4.4.2. Les lentilles électrostatiques	123
II.2.4.4.3. Le Multiplicateur d'électron (Channeltron®)	123
II.2.5. Cinétique chimique d'attachement électronique à basse température.....	125
II.2.5.1. Constante de vitesse de réaction d'attachement électronique.....	125
II.2.5.2. Préparation et composition du mélange POCl_3 -hélium.....	127
II.2.5.3. Résultats et analyse de la cinétique chimique.....	128
II.2.5.4. Résultats de spectrométrie de masse	135

Chapitre III : Étude de la réactivité des nanoparticules de suie produites par combustion : l'effet des RX sur les nanoparticules de suie et étude par MS-TOF

III.1. Introduction	143
III.2. Projet « Nanopleiades »	145
III.3. Techniques utilisées	145
III.3.1. Énergie synchrotron	145
III.3.2. Technique TOF-MS	146
III.3.3. Éléments de spectroscopie :.....	149
III.4. Procédures expérimentales	150
III.4.1. Description du montage expérimental développé à Rennes	150
III.4.1.1. Introduction.	150
III.4.1.2. Production et ionisation de nanoparticules de suie	150
III.4.1.3. Le spectromètre de masse du projet « Nanopleiades »	153
III.4.1.4. Modélisation du jet libre	154
III.4.1.5. Résultats expérimentaux et discussion.....	161
III.4.2. Description du montage expérimental CEA/CORIA	163
III.4.2.1. Introduction..	163
III.4.2.2. Production des nanoparticules de suie	163
III.4.2.3. La lentille aérodynamique	164
III.4.2.4. Résultats expérimentaux et discussion.....	165

Conclusion générale et perspectives

Chapitre I :

Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'études de réactions de molécules neutres dans différents environnements au sein de l'équipe d'astrochimie expérimentale à l'*Institut Physique de Rennes 1*. Cet institut est une Unité Mixte de Recherche *Université de Rennes 1-CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique)* couvrant de nombreux domaines de la physique.

L'équipe Astrochimie Expérimentale : Elle s'est spécialisée depuis plusieurs années déjà dans l'étude en laboratoire de processus physico-chimiques en conditions extrêmes de températures, telles celles qui prévalent dans de nombreux problèmes d'astrophysique. En particulier l'étude en laboratoire des processus réactionnels aux températures extrêmement faibles du milieu interstellaire (10-100K) constitue un véritable défi expérimental. C'est l'une des activités principales de l'équipe. Depuis peu on commence aussi à explorer les processus à plus hautes températures concernant autres environnements comme les milieux chauds interstellaires et aussi la combustion.

Dans cette équipe, on dispose alors de nombreuses techniques expérimentales pour réaliser et contrôler des mélanges gazeux pour étudier la réactivité et la cinétique de réaction de certaines molécules, parmi lesquelles, des méthodes optiques (utilisation de lasers, rayonnement synchrotron), la spectrométrie de masse pour les études qualitatives et quantitatives des espèces ioniques produites. Ce grand potentiel expérimental nous permet d'explorer une large gamme de réactions chimiques (ion-molécules, neutres-neutres...). Les réactions susceptibles de se produire en phase gazeuse sont listées ci-dessous :

Réactions photochimiques



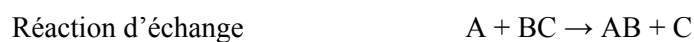
Recombinaison électronique



Réactions ion-molécule



Réactions neutre-neutre



Autres réactions

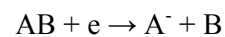
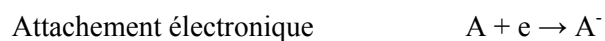
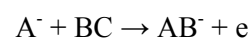
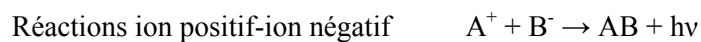


Tableau I.1 Réactions bimoléculaires en phase gazeuse

Le Tableau I.1 cite des réactions qui peuvent se produire en phase gazeuse et qui sont réduites aux mécanismes bimoléculaires (réactions entre deux molécules). Cependant, on n'exclue pas l'importance des réactions hétérogènes à la surface des structures agglomérées qui régissent plusieurs mécanismes de croissance de particule [1]. Les travaux de cette thèse intègrent des thématiques diverses :

Les réactions entre espèces neutres

Ces études reposent principalement sur la technique PLP-LIF, détaillée dans la section II.1 du deuxième chapitre, et touchant une large gamme de température (300K-1110K). Elles ont comme application l'étude des réactions chimiques entre espèces neutres impliquées dans le domaine de la combustion [2]. Autres intérêts concernent les milieux chauds comme le Milieu InterStellaire (ISM) qui ne se limite pas qu'aux régions ultra froides comme les nuages denses ou les nuages diffus. En effet, dans certains milieux tels que les enveloppes circumstellaires ou les régions de chocs, des températures de l'ordre de 2000 K peuvent également être atteintes, ce qui présente encore une source d'étude de réactions chimiques à haute température entre espèces neutres.

C'est également ce domaine de température qui intéresse la chimie de la combustion avec en particulier les problèmes liés à la compréhension de la formation/destruction des particules de suie.

Caractérisation de nanoparticules

L'étude de particules isolées dans la phase gazeuse et de leurs mécanismes de formation est essentielle pour divers champs de recherche fondamentale et appliquée. Les processus qui conduisent à la formation de la suie, demeurent l'objet de controverses en dépit des progrès significatifs réalisés ces dernières années [3, 4]. La compréhension des mécanismes de production et destruction de la suie, aurait évidemment un impact important tel que la génération de suies dans les moteurs diesel ou dans d'autres procédés industriels. L'émission de ces particules représente une source de pollution atmosphérique et pourrait aggraver le réchauffement climatique. Ce type de recherches est aussi susceptible de contribuer à réviser la compréhension de la chimie de l'ISM enrichies en carbone refoulé par les étoiles [5]. On considère que les poussières carbonées sont majoritairement produites dans les atmosphères froides et étendues des étoiles de la branche asymptotique des géantes rouges [6] et dans les restes de supernovae. Les mécanismes de formation des poussières aux températures régnant dans ces environnements, dans des conditions souvent éloignées de l'équilibre thermodynamique local (ETL), sont cependant mal connus.

Réactions avec des espèces chargées : Attachement électronique

Jusqu'à présent, les modèles astrophysiques rendant compte de la chimie à l'intérieur des nuages interstellaires ignorent encore, pour une large part, les réactions impliquant les ions négatifs. La chimie d'espèces complexes, et en particulier celle des hydrocarbures (polycycliques aromatiques -PAHs- ou aliphatiques), est un champ d'investigation relativement vaste. A ce jour, la présence de telles molécules dans l'ISM en densité non négligeable est avancée, mais non encore prouvée, pour rendre compte de plusieurs observations spectrales, dans l'infra-rouge essentiellement. Bien que ce type d'études soit important pour cet environnement, nous nous intéressons tout de même à une autre branche d'études des réactions d'attachement électroniques [7]. Dans la section II.2 du deuxième chapitre, on discutera l'apport de ces études dans le domaine de combustion et de l'industriel. En effet, nous voyons très rapidement qu'un besoin de données expérimentales de laboratoire concernant la valeur des coefficients d'attachement électronique aux très basses températures sera nécessaire pour élaborer de nouveaux modèles de cinétique des réactions complexes en phase gazeuse [8, 9], d'intérêts, entre autres, industriels et dans tous les phénomènes de combustion et en chimie atmosphérique (formation des polluants, destruction de la couche d'ozone, changements climatiques...).

Ce mémoire présente une étude sur les processus chimiques impliquant des petites molécules et sur des processus physiques impliquant des nanoparticules. Au-delà des aspects fondamentaux, les intérêts de ces études sont multiples et incluent la combustion, les plasmas et les milieux astrophysiques.

Avant de détailler le travail effectué dans ce manuscrit, je trouve utile d'exposer une partie parlant de nos motivations d'étudier ces processus en détaillant les différentes applications des études en combustion dans le domaine industriel et académique.

I.1. Intérêts pour les études en combustion

I.1.1. Applications dans le domaine de la combustion

Durant plusieurs décennies, un effort collectif considérable dans la communauté scientifique a permis de nombreuses avancées dans la compréhension et le développement des mécanismes de combustion des hydrocarbures simples (biocarburants, carburants alternatifs...), des gaz naturels (méthane, éthane, propane...) [10], de la biomasse, du charbon et de la combustion catalytique. Parallèlement, les effets générés par la combustion sur l'environnement comme la formation et la destruction des polluants (NO_x, PAH, Particules, dioxines...) dans les moteurs diesel ou en combustion ordinaire sont mieux compris. La détermination de ces processus physico-chimiques fondamentaux s'accompagne obligatoirement de données acquises en Laboratoire au prix de difficultés expérimentales importantes comme pour l'étude de la formation et la destruction de suie produites par combustion.

D'autres intérêts correspondent à la détermination des constantes de vitesses de réactions entre radicaux et hydrocarbures. On remarque rapidement le manque de données (spectroscopiques, cinétiques ou de chimiluminescence) pour des réactions mettant en jeu des molécules excitées (OH*, CH*, CN*...) ou des ions pour compléter les modèles prévoyant la participation de ces espèces dans la combustion [2]. Nous rapportons, à titre d'exemple, les tentatives de mesures quantitatives du radical CN effectuées dans une flamme de prémélange méthane/air à basse pression [11]. Ce radical est une espèce importante impliquée dans la chimie d'oxyde d'azote [12, 13]. Il est formé par la réaction de HCN avec OH et est un précurseur de NCO. Ainsi, la détermination précise de la concentration absolue de CN est une étape importante pour améliorer les mécanismes chimiques de la formation rapide/consommation de NO (reburning-process). Les concentrations relatives des radicaux CN ont été précédemment mesurées par fluorescence induite par laser (LIF) dans différentes flammes de prémélange (mélange H₂/O₂ avec HCN[14], mélange CH₄/N₂O[15, 16]) et aussi dans des flammes de diffusion atmosphérique [17]. Les auteurs ont signalé une concentration très faible de [CN] de $3,9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Dans d'autres études similaires, on a utilisé la technique de Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) [18] employant des lasers pulsés ou continu(cw-CRDS), la cellule de White [19] ou de Herriot[20]. Toutes ces techniques offrent de nouvelles perspectives pour la compréhension des mécanismes chimiques dans les flammes en raison de leur capacité à sonder les concentrations quantitativement très faibles d'espèces mineures dans les flammes. Leur haute sensibilité est bien adaptée, par exemple, pour détecter le radical CN formé dans des flammes de mélange hydrocarbure/air [21].

I.1.2. Combustion en cosmologie et en astrophysique

L'astrochimie, un champ d'étude multidisciplinaire, est l'étude d'éléments chimiques trouvés dans d'autres milieux extraterrestres, leurs propriétés, formation, interaction et destruction. Les principales activités de ce domaine de recherche sont la physicochimie de la phase gazeuse, les réactions à l'interface solide-gaz, les observations astronomiques et la spectroscopie qui viennent compléter tous les travaux de modélisation et de théorie. L'un des concepts d'étude de notre univers le plus communément utilisé est de supposer que ses composantes astronomiques sont des systèmes de

combustion et donc l'étudier dans ce contexte au moyen des expériences développées en laboratoires comme celles utilisant les flammes de combustion ou autres systèmes similaires.

On peut considérer qu'il y a trois champs principaux d'étude en « combustion astrophysique » :

- ✓ L'évolution des étoiles
- ✓ La formation de la poussière interstellaire et des particules
- ✓ La transition des hadrons dans la naissance de l'univers

Types of reactions	Reactants	Comments
1. Thermonuclear reactions	Nuclear reactions	
Big Bang	From H, He, Li	Energy of background explosion >> Energy release
Stars		Highly energetic
Main sequence	H to He	
Red giants	He to C, O, etc	
Supergiants	Shell burnings	From heavier elements in core
Supernovae	From high Z elements	Very fast processes
2. chemical reactions (In ISM, around red giants, and interstellar dust clouds)	Chemical and multiphase reactions	Relatively slow reactions, multiphase flow, particle and soot formation
3. Quark-baryon transition (In very early universe)	Elementary particles	Uncertain energetics, possibly exothermic

Tableau I.2 Caractéristique des réactions en astrophysique et cosmologie [22]

Les flammes de combustions sont un moyen primordial dans les études de combustion puisqu'elles englobent les deux aspects de base de la combustion : la dynamique des fluides combinée aux réactions exothermiques et toutes les études en relation. Du fait qu'on peut définir la combustion comme une science englobant plusieurs domaines comme : la physique, chimie, structure et dynamique des flammes, la production des polluants, la suie, les diamants, fullerènes, microparticules et les nanoparticules, on peut considérer que l'astrophysique est un sous-domaine de la combustion, et donc souscrire ce type de systèmes sous l'étiquette « combustion astrophysique ». Un intérêt a été consacré aux mécanismes de réactions impliquant le carbone sous plusieurs configurations.

Puisque c'est un élément de base dans les études en combustion du fait de son abondance non minoritaire dans tous les domaines astrophysiques et aussi dans les procédés chimiques en industrie. Le tableau ci-dessous montre un résumé des structures carbonées dans différents milieux astrophysiques et les mécanismes qui régissent leurs formations.

Exemple	Location			Formation mechanism
	Red giants	ISM	Meteorites	
Mineral carbide	Yes	No	Yes	Nucleation from gas phase
Aliphatics(polyyne chains)	Yes	Yes	Yes	Surface and gas-phase reactions
Kerogen(coals)	No	??	Yes	Neutral reactions at T = 1000K
Aromatics(PAHs, fullerenes, soot, graphite)	No	Yes	Yes	Cyclisation by acetylene additions at T = 1000K
Amorphous carbon(DLC, HAC, glassy C)	??	??	??	Deposition onto seed particles at T = 1000K
Diamond	No	Yes	Yes	Excited or ionized reactions

Tableau I.3 Résumé de la structure et des mécanismes de formation du carbone en astrophysique

I.1.2.1. Poussière et particules dans le Milieu InterStellaire (ISM)

I.1.2.1.1. Composition du milieu interstellaire

Dans son acception la plus générale, le milieu interstellaire est le milieu qui, dans une galaxie, remplit l'espace entre les étoiles. La masse totale de l'ISM serait de l'ordre de 5% de la masse totale des étoiles, et de l'ordre de 0.5% de la masse de la galaxie (dominée par la matière noire).

Longtemps supposé être vide, il est constitué de deux phases distinctes, que l'on pense bien mélangées : une phase gazeuse, elle-même composée principalement d'hydrogène et d'hélium (voir Tableau I.4), et une phase solide, constituée de poussières se présentant sous la forme de grains extrêmement petits, dont la taille typique va du nanomètre au micromètre.

La composition chimique des grains de poussière interstellaire est variée: on y trouve du graphite, des silicates, des carbonates etc, mais reste tout de même encore incertaine. Par comparaison à l'atmosphère terrestre pour laquelle la densité est typiquement de l'ordre de 10^{20} par cm^3 , ce milieu est extrêmement ténu, avec une densité caractéristique de l'ordre de une particule par cm^3 . On distingue plusieurs régions du milieu interstellaire, selon leur densité et leur température :

- ✓ Les nuages moléculaires ou denses : ils sont le siège de formation des molécules et de la naissance des étoiles. C'est un milieu opaque au rayonnement UV, sa température est de l'ordre de 10K et sa densité est de 10^2 à 10^5 particules par cm^3 .
- ✓ Les nuages diffus : cette région est partiellement ionisée et présente une densité moyenne de 1 à 100 particules par cm^3 et une température de 100K. La photoionisation limite la présence de molécules complexes.
- ✓ Les régions de densités inférieures à 0.1 particules par cm^3 (régions HII, nébuleuses planétaires...) : ce sont des zones fortement ionisées dont la température dépasse 10^4 K.

Elément (X)	Abondance (X / H)
H	1.0
He	0.1
C	1.4×10^{-4}
N	8×10^{-5}
O	3×10^{-4}
Mg	1×10^{-6}
Si	2×10^{-6}
S	3×10^{-5}
Fe	2×10^{-7}
Poussière	$\sim 10^{-12}$

Tableau I.4 Abondance des principaux éléments dans l'ISM.

Les divers éléments du tableau ci-dessus sont présents dans l'ISM sous de nombreuses formes : atomes, molécules, neutres, ions, espèces radicalaires, en fonction des conditions physiques rencontrées. L'étude du milieu interstellaire, et la compréhension de la chimie qui s'y déroule s'avèrent essentiels pour, entre autres, comprendre l'évolution de la matière au cours du cycle stellaire, bien que ceci ne forme pas le but principal de cette étude. En effet, plusieurs études ont été effectuées pour caractériser l'ISM par sa signature spectrale.

L'histoire de cette thématique a réellement débuté autour des années 40 avec la détection de la présence dans l'espace de CH, CN et CH^+ [23, 24], trois « exceptions » détectées respectivement en 1937, 1940 et 1941, s'expliquaient par la désagrégation, dans le gaz, de molécules formées sur des grains de poussière interstellaire, ces solides microscopiques qui obscurcissent le rayonnement des

étoiles. L'univers, finalement, demeurerait désert. Mais les choses ont bien changé depuis la fin des années 1960, plus de 140 espèces moléculaires ont été repérées dans l'espace. Acétylène, ammoniac, méthanol, vapeur d'eau, par exemple, sont ainsi couramment détectés dans l'ISM. C'est que, loin d'être vide et stérile, l'espace intersidéral est en fait le siège d'une florissante chimie, atypique et diversifiée.

I.1.2.1.2. Etoiles carbonées

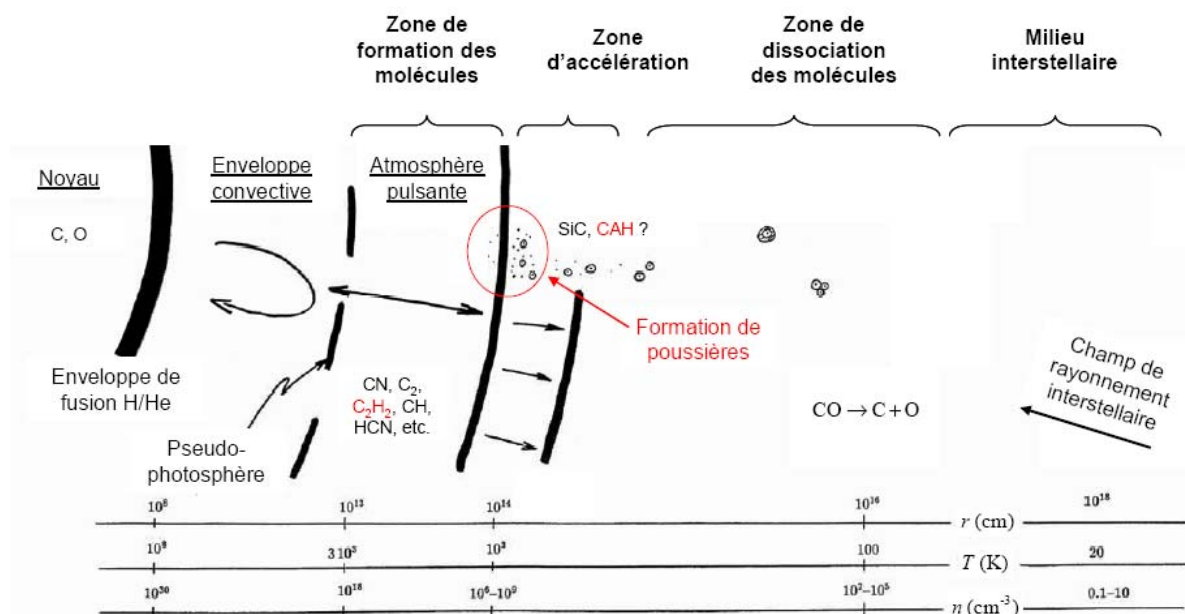


Figure I.1 Modèle de l'atmosphère d'une étoile riche en carbone (adaptée d'après [25])

Les étoiles carbonées sont des étoiles qui ont développé une composition chimique où le carbone domine à la place de l'oxygène. Il y a plusieurs espèces d'étoiles carbonées, et la raison de cet enrichissement en carbone n'est pas toujours connue. Entre autres les étoiles géantes carbonées ont fait l'objet de nombreuses études [6]. Pour celles-ci l'enrichissement est expliqué par la remontée de carbone, récemment synthétisé dans le cœur stellaire, à la surface de l'étoile par convection (cf. Figure I.1). Pour ces étoiles géantes la température effective est relativement basse de telle sorte que des molécules se forment dans leurs atmosphères. Quand elles sont enrichies en carbone, les astronomes observent des molécules telles que acétylène C_2H_2 ou carbone diatomique C_2 , méthylidyne CH , cyanure d'hydrogène HCN , etc., dans des bandes d'absorption caractéristiques dans les domaines visible et infrarouge des spectres stellaires. Les atmosphères de ces étoiles "froides" et lumineuses sont souvent instables et elles pulsent sur des périodes de l'ordre de l'année. Sous l'action de cette pulsation, l'atmosphère est étendue et, dans les couches extérieures, la matière se trouve à une température suffisamment basse pour que certains éléments se condensent en particules microscopiques "poussière d'étoiles". Dans le cas d'une étoile carbonée, cette poussière est composée de matériau carboné [26], par exemple des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). On pense aussi à d'autres composés tels que du carbone amorphe ou du carbure de silicium SiC .

Dès que ces particules se forment elles sont soumises à la pression du champ de rayonnement de l'étoile et se trouvent expulsées vers l'extérieur. En même temps elles entraînent avec elles le gaz, de telle sorte qu'un vent se développe et que l'étoile se trouve progressivement entourée d'une enveloppe

circumstellaire en expansion. L'étoile rejette ainsi de la matière dans le milieu interstellaire. Un aspect intéressant des étoiles carbonées en phase de perte de masse est qu'elles sont parmi les plus importants contributeurs à ce renouvellement du milieu interstellaire, tout particulièrement en matière carbonée. Il est donc intéressant d'identifier ces sources, de les localiser dans notre Galaxie, et de déterminer à quel taux elles rejettent de la matière. Une difficulté est que ce taux peut être si élevé que certaines étoiles disparaissent complètement dans leurs enveloppes et deviennent invisibles. On doit alors les rechercher en infrarouge, car les longueurs d'onde y sont moins influencées par l'absorption des poussières.

Production de molécules complexes dans les milieux inter et circumstellaires

La chimie à basse température dans ces milieux est régie par des réactions sans barrières d'activation impliquant des réactions d'ion-molécules et neutres-neutres avec habituellement un atome ou un radical participant.

Ces réactions sont importantes dans les mécanismes de croissance des molécules stellaires malgré certaines contraintes comme l'abondance de l'oxygène dans l'ISM et la photodissociation dans l'espace circumstellaire riche en carbone. Bien que la chimie des nuages interstellaires soit majoritairement régie par les réactions ion-molécules, les réactions neutres-neutres jouent un rôle important dans la chimie du milieu circumstellaire, avec l'abondance de radicaux libre comme CN, CH, HCN et CCH, comme le montre la Figure I.1.

I.1.2.1.3. Particules interstellaires carbonées

Il existe dans l'espace toute une gamme de particules solides contenant du carbone. En plus des PAH [27], Fullerènes, graphite, suies, nanotubes et même diamants (de quelques nanomètres) constituent probablement une partie des poussières interstellaires [5]. Les grains de silicates, formés dans les enveloppes d'étoiles en fin de vie, riches en oxygène, sont au moins aussi importants. Le rôle des grains de poussière ne se limite pas à protéger les molécules interstellaires du rayonnement ultraviolet des étoiles. Ils jouent aussi un rôle actif dans la chimie et la thermodynamique du milieu. Dans les nuages sombres et froids, aux températures voisines du zéro absolu, les conditions sont favorables à la condensation de molécules du gaz à la surface des grains de poussière. C'est ce mécanisme de condensation de la matière carbonée et en particulier les suies produites par combustion qui intéresse la chimie de combustion dont la définition définitive d'un mécanisme commun de formation / croissance reste une controverse non conclue. Durant un processus de combustion, la transition du régime moléculaire au régime particulaire passe certainement par des mécanismes complexes que les chercheurs essaient de déceler depuis des décennies [28, 29].

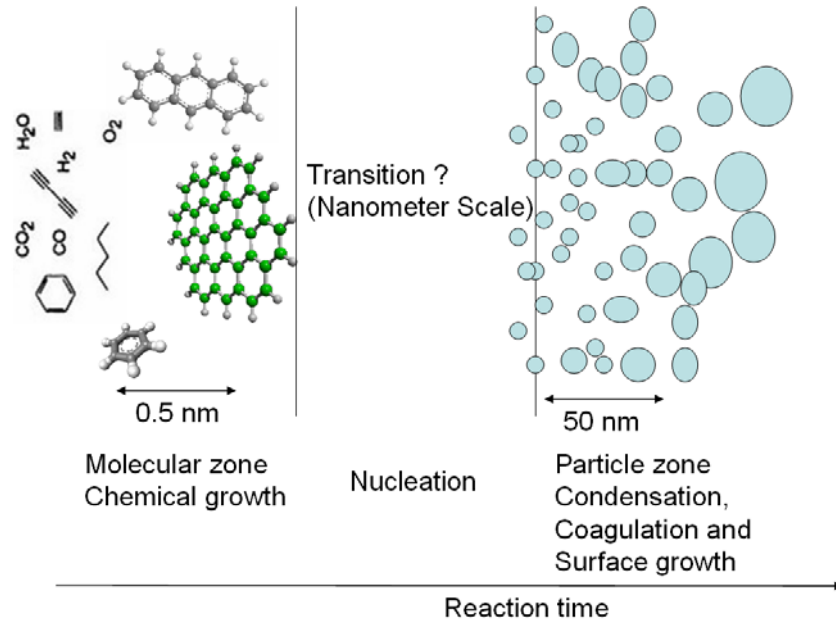


Figure I.2 Différents étapes impliquant la formation et la coagulation des particules de suie produite par une flamme de prémélange (carburant + comburant) en passant par une structure moléculaire (adaptée d'après [30])

I.1.2.2. Interaction rayonnement-particules interstellaires

D'abord, des molécules comme CH, CN et l'ion CH^+ ont été détectés grâce à leurs transitions électroniques dans le proche UV ; ces découvertes étaient succédées par la détection de la transition entre deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'hydrogène [31]. L'étude de la matière interstellaire utilise les techniques d'observation les plus variées, des ondes radio aux rayons gamma. La poussière interstellaire joue un rôle important dans l'absorption du rayonnement et donc favorise l'obscurité de l'ISM. En effet les photons absorbés sont transformés en énergie thermique ensuite dissipée par émission IR. Ce processus contribue au refroidissement des grains de poussière. Généralement, un photon UV incident peut arracher un électron de la surface du grain, cet électron sera thermalisé par collisions successives contribuant au chauffage du gaz environnant.

I.2. Contexte de ce travail

Au cours de cette introduction, on a pu mettre en valeur le contexte de notre travail et évaluer les intérêts qui règnent derrière de nombreuses études de cinétique et réactivité en phase gazeuse dans des conditions extrêmes effectuées en laboratoire. Cependant, le nombre de réactions étudiées reste encore largement insuffisant au regard des besoins des modèles de chimie de l'ISM et de combustion. Puisque les études théoriques ne permettent pas, à l'heure actuelle, de prédire correctement le comportement de nombreuses réactions et d'espèces chimiques dans telles conditions, la réalisation de mesures en laboratoire de ces réactions reste donc le seul moyen d'étude à notre disposition.

Ce manuscrit se scinde en deux parties :

Le chapitre II de ce manuscrit sera consacré à une description des procédures de mesures des coefficients de vitesse des réactions en phase gazeuse impliquant des espèces neutres et étudier leur dépendance en température. On s'intéressera, en une première partie, à la spectroscopie et la cinétique chimique de réaction à haute température (300-1110K) entre espèces neutres ayant des applications en combustion. J'exposerai la cinétique du radical cyanure CN avec deux hydrocarbures (C_2H_4 et C_2H_6) comme premiers résultats du prototype d'étude de réaction à haute température en phase gazeuse : le réacteur à haute température couplé à la technique *PLP-LIF*.

Comme deuxième expérience, on s'intéressera à la réaction d'attachement électronique à basse température (39-170K) sur la molécule $POCl_3$ au moyen du dispositif *CRESU (Ions-Molécules)*. Ce dispositif est une adjonction d'une sonde de Langmuir avec un spectromètre de masse quadripolaire.

Le chapitre III expose notre perspective de recherche pour étudier la photophysique des nanoparticules de carbone produite par combustion sur la base de précédentes études théoriques. Ce travail intègre un projet international pour étudier la photoionisation et la spectroscopie des nanoparticules (*ANR NanoPleiades*). Cette expérience consiste à sonder l'interaction des nanoparticules de suie avec des rayons X mous (1eV-1keV) et leur fragmentation par détection de photoélectrons et spectrométrie de masse. Ces particules sont produites par plusieurs méthodes qu'on discutera.

Je conclurai enfin ce manuscrit par un résumé général des différents résultats obtenus durant cette thèse en exposant d'éventuelles perspectives de recherches en vue d'améliorer nos dispositifs expérimentaux à la lumière des progrès scientifiques en relation.

Références

1. Herbst, E., Chemistry in the Interstellar Medium. Annual Review of Physical Chemistry, 1995. 46 (1): p. 27-54.
2. Westbrook, C.K. and F.L. Dryer, Chemical kinetics and modeling of combustion processes. Symposium (International) on Combustion, 1981. 18(1): p. 749-767.
3. Frenklach, M. and H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. Symposium (International) on Combustion, 1991. 23(1): p. 1559-1566.
4. Michael, F., On surface growth mechanism of soot particles. Symposium (International) on Combustion, 1996. 26(2): p. 2285-2293.
5. Herbst, R.P.A.B.a.E., The Formation of Large Hydrocarbons and Carbon Clusters in Dense Interstellar Clouds. The Astrophysical Journal, 1997. 478(2): p. 585.
6. Wannier, P.G.S., R., Abundances in red giant stars - Carbon and oxygen isotopes in carbon-rich molecular envelopes. Astrophysical Journal, Part 1 (ISSN 0004-637X), vol. 319, Aug. 1, 1987, p. 367-382.
7. Terzieva, R. and E. Herbst, Radiative electron attachment to small linear carbon clusters and its significance for the chemistry of diffuse interstellar clouds. International Journal of Mass Spectrometry, 2000. 201(1-3): p. 135-142.
8. Andrzej G, C., Industrial applications of electron beam flue gas treatment: From laboratory to the practice. Radiation Physics and Chemistry. 76(8-9): p. 1480-1484.
9. Chutjian, A., A. Garscadden, and J.M. Wadehra, Electron attachment to molecules at low electron energies. Physics Reports, 1996. 264(6): p. 393-470.
10. Westbrook, C.K. and F.L. Dryer, Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. Progress in Energy and Combustion Science, 1984. 10(1): p. 1-57.
11. Mercier, X., et al., Quantitative measurement of CN radical in a low-pressure methane/air flame by cavity ring-down spectroscopy. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics, 2001. 2(7): p. 965-972.
12. M.Beer, J., Reduction of combustion generated Pollution: Process Modifications and Energy efficient power cycles. Journal of chemistry, 1997. 21: p. 42-49.
13. Sims, I.R. and I.W.M. Smith, Pressure and temperature dependence of the rate of reaction between CN radicals and NO over the range 99-450 T/K. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1993. 89(1): p. 1-5.
14. Miller, J.A., et al., The conversion of HCN to NO and N₂ in H₂/O₂/HCN/Ar flames at low pressure. Symposium (International) on Combustion, 1985. 20(1): p. 673-684.
15. Habeebullah, M.B., F.N. Alasfour, and M.C. Branch, Structure and kinetics of CH₄/N₂O flames. Symposium (International) on Combustion, 1991. 23(1): p. 371-378.
16. Zabarnick, S., A Comparison of CH₄/NO/O₂ and CH₄/N₂O Flames by LIF Diagnostics and Chemical Kinetic Modeling. Combustion Science and Technology, 1992. 83(1-3): p. 115-134.
17. Bombach, R. and B. Kappeli, Simultaneous visualisation of transient species in flames by planar-laser-induced fluorescence using a single laser system. Applied Physics B: Lasers and Optics, 1999. 68(2): p. 251-255.
18. Parkes, A.M., R.E. Lindley, and A.J. Orr-Ewing, Combining Preconcentration of Air Samples with Cavity Ring-Down Spectroscopy for Detection of Trace Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Analytical Chemistry, 2004. 76(24): p. 7329-7335.
19. White, J.U., Long Optical Paths of Large Aperture. J. Opt. Soc. Am., 1942. 32(5): p. 285-285.

20. D. Herriott, H.K., and R. Kompfner, *Appl. Opt.*, 1942. 3(523-526).
21. Luque, J., et al., Combined cavity ringdown absorption and laser-induced fluorescence imaging measurements of CN(B-X) and CH(B-X) in low-pressure CH₄-O₂-N₂ and CH₄-NO-O₂-N₂ flames. *Combustion and Flame*, 2001. 126(3): p. 1725-1735.
22. Elaine S, O., Astrophysical combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005. 30(2): p. 1823-1840.
23. Swings, P.a.L.R., Considerations regarding interstellar molecules. *Astrophysical Journal*, 1937. 86(4): p. 483-486.
24. Adams, W.S., Some Results with the COUDÉ Spectrograph of the Mount Wilson Observatory. *Astrophysical Journal*, 1941. 93: p. 11.
25. Bertre, T.L., «Comment notre galaxie s'enrichit-elle en carbone ?» <http://www.obspm.fr/actual/nouvelle/jul03/irts.fr.shtml>.
26. Cherchneff, et al., Polycyclic aromatic hydrocarbons and molecular equilibria in carbon-rich stars. Vol. 394. 1992, Bristol, ROYAUME-UNI: IOP.
27. Frenklach, et al., Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in circumstellar envelopes. Vol. 341. 1989, Bristol, ROYAUME-UNI: IOP.
28. Violi, A. and S. Izvekov, Soot primary particle formation from multiscale coarse-grained molecular dynamics simulation. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007. 31(1): p. 529-537.
29. Balthasar, M. and M. Frenklach, Monte-Carlo simulation of soot particle coagulation and aggregation: the effect of a realistic size distribution. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005. 30(1): p. 1467-1475.
30. Bockhorn, H. Soot formation in combustion : mechanisms and models. Berlin; New York: Springer-Verlag.
31. Ewen, H.I. and E.M. Purcell, Observation of a Line in the Galactic Radio Spectrum: Radiation from Galactic Hydrogen at 1,420 Mc./sec. *Nature*, 1951. 168(4270): p. 356-356.

Chapitre II :

Cinétique chimique en phase gazeuse

Introduction

La cinétique chimique est, en terme très général, l'étude de la vitesse des réactions chimiques. C'est une science qui interprète et rend compte de données expérimentales sur les vitesses des réactions, mais également sur leurs dépendances envers certains paramètres physiques comme la concentration ou la température. Le sujet s'est considérablement développé, et la cinétique chimique permet par exemple de décrire les mécanismes de réactions complexes, via une série de réactions élémentaires. De nombreux efforts ont également été réalisés sur le plan théorique afin de modéliser plus précisément les collisions réactives et de prédire l'évolution des réactions chimiques. Dans ce chapitre on se propose d'étudier la cinétique chimique de deux types de réactions pour des applications en combustion et industrielle. Ce travail comporte deux parties, une première qui s'intéresse à aux réactions entre espèces neutres à l'aide d'un dispositif original de mesure de constante de vitesse de réaction chimique à haute température (300-1120K) et une deuxième qui s'attache à explorer la réaction d'attachement électronique d'espèces chimiques dans un environnement à basse température (39-170K) par la méthode CRESU.

Partie1 : Cinétique chimique et spectroscopie du radical CN à haute température

II.1. Cinétique chimique et spectroscopie du radical CN à haute température

II.1.1. Contexte

Cette partie de mon travail est dédiée à l'étude de la cinétique chimique à haute température (300-1120K) entre le radical cyano (CN) et un hydrocarbure saturé et insaturé : éthane (C_2H_6) et éthylène (C_2H_4) respectivement. L'objectif général de ce travail consiste, après avoir validé le dispositif sur une large gamme de température, à étudier la formation et la croissance des espèces chimiques dans les milieux à haute température pour une meilleure compréhension de la chimie de ce type d'environnements, d'une part, en fournissant des données expérimentales aux modélisateurs et d'autre part, en testant et validant des propositions plus théoriques [1-4]. Comme le montre la Figure II.1.1, le manque de données de cinétique chimique de la réaction de CN avec différents hydrocarbures a initié la présente étude. Nous avons entrepris une série de mesure afin de combler ce manque de données fondamentales.

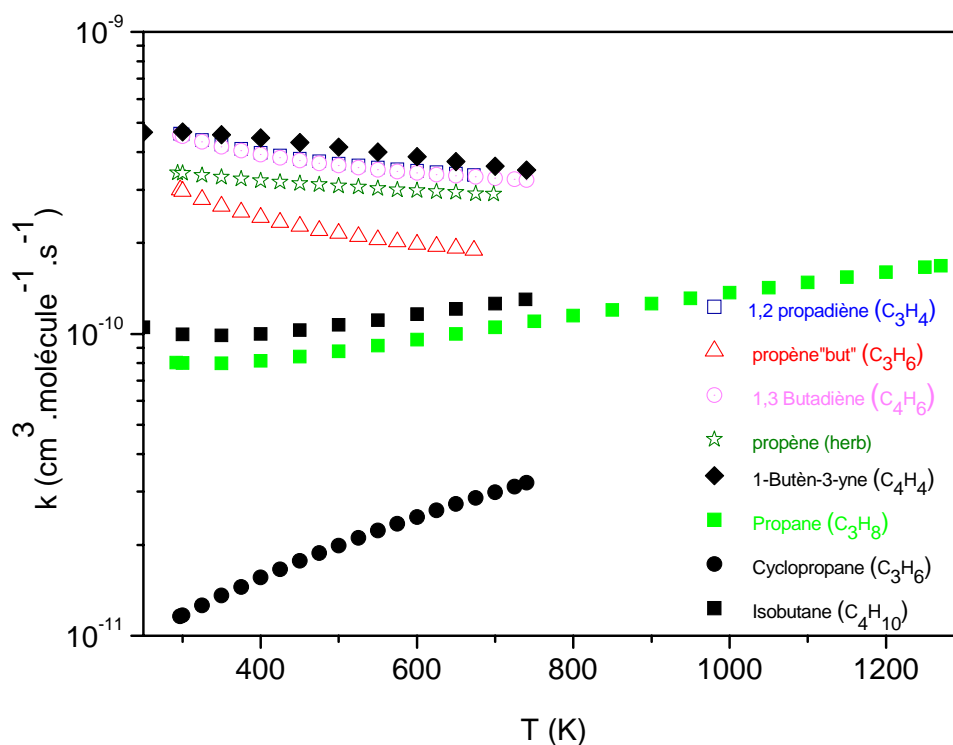


Figure II.1.1 Exemple de données expérimentales de réactions de CN avec quelques hydrocarbures (d'après NIST Chemical Kinetics Database) [5].

Le dispositif expérimental utilisé est une méthode intermédiaire entre les réacteurs à chauffage résistif [6] et les tubes à chocs couramment utilisés en combustion [7, 8]. Il a donc fallu caractériser les écoulements subsoniques sur lesquels repose la méthode. Nous avons pour ce faire utilisé le radical CN comme thermomètre rotationnel pour déterminer la température effective au cœur des écoulements. Cette section comportera une présentation de la spectroscopie du radical CN avec un rappel de la spectroscopie des molécules diatomiques ; suivront ensuite la caractérisation de l'écoulement, une présentation détaillée de la procédure expérimentale utilisée, et enfin la présentation des résultats de cinétiques qui seront discutés.

II.1.2. Spectroscopie du radical CN

L'étude spectroscopique des molécules diatomiques et en particulier celle du radical CN est un sujet qui a fait l'objet de nombreuses investigations depuis le début des théories sur la spectroscopie. Les premières analyses du spectre rovibronique de la transition $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ont été réalisées par Kratzer [9] et Jevons [10] dans les années 20. La structure du spectre est aujourd'hui très bien connue et sa relative simplicité fait du radical cyano une molécule sonde fréquemment utilisée pour tester et optimiser les techniques spectroscopiques et les nouveaux appareillages.

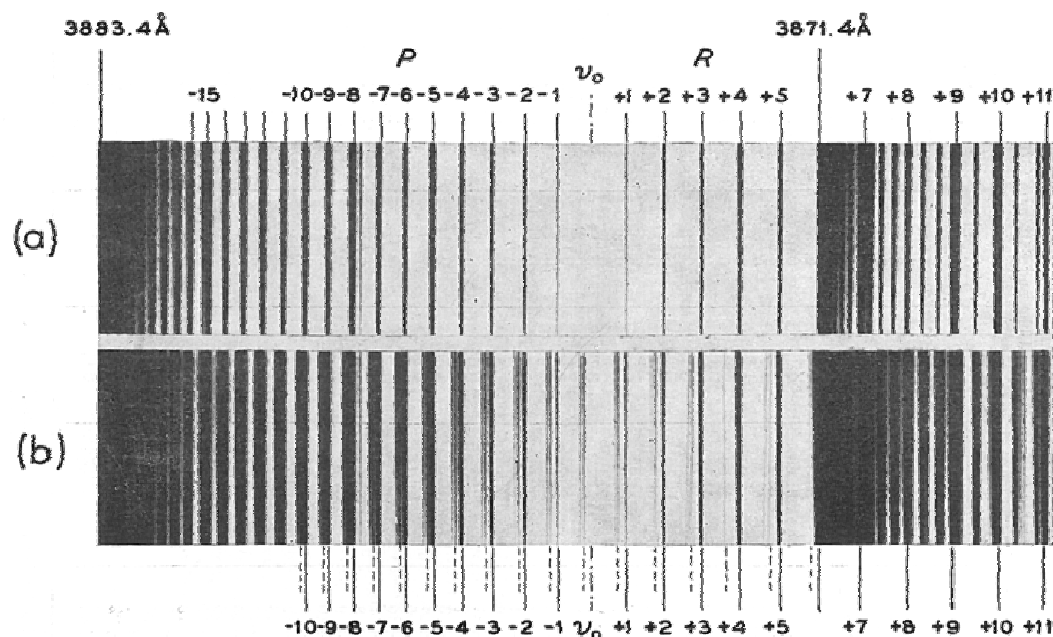


Figure II.1.2 Spectrographe représentant la structure fine de la bande (0,0) du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ du radical cyano à 388 nm à basse (a) et intermédiaire (b) température. Les lignes pointillées représentent les raies après retournement de la tête de bande de la branche P. La raie à 3871.4 Å indique la tête de bande (1,1): on s'aperçoit qu'elle recouvre les transitions de haute énergie rotationnelle de la branche R de la bande (0,0). (Herzberg1950)[11]

II.1.2.1. Classification des états électroniques - molécule diatomique

A l'instar des atomes, les différents moments angulaires d'une molécule (spin électronique, mouvements orbitaux et nucléaires) génèrent une structure électronique fine via les moments magnétiques induits par le déplacement de charge. Dans le cadre des molécules diatomiques, le mouvement des électrons (orbitaux et de spin) se trouve fortement couplé au champ électrostatique généré entre les deux noyaux. Cette interaction engendre la directionnalité spatiale du moment angulaire orbital L autour de l'axe internucléaire. L ne peut alors prendre que certaines orientations par rapport à cette direction de telle sorte que la projection de L suivant cette direction n'admet que des valeurs discrètes. Comme dans le cas des atomes, ces valeurs introduisent le nombre quantique magnétique « M_L » qui détermine l'orientation spatiale des orbitales suivant la valeur de L :

$$M_L = L, L-1, L-2, \dots, -L$$

En d'autres termes, on assiste au mouvement de précession de L autour de la direction du champ électrostatique induit par les deux noyaux. Dans le cas diatomique, la forte dépendance entre la

fréquence de précession et la force du champ électrostatique fait que le module du moment angulaire orbital L n'est plus défini, seule la composante le long de l'axe internucléaire M_L reste adaptée en tant que nombre quantique azimutal pour définir la géométrie des orbitales. On définit, alors, Λ le vecteur moment angulaire orbital le long de l'axe internucléaire de module Λh . On fait ainsi apparaître un nombre quantique Λ qui est l'analogie pour les molécules, du nombre quantique « l » des atomes.

$$\Lambda = | M_L |$$

Comme pour les atomes, la partie principale du symbole de l'état électronique correspond à une valeur de Λ :

$$\Lambda=0 \text{ Etat } \Sigma, \quad \Lambda=1 \text{ Etat } \Pi, \quad \Lambda=2 \text{ Etat } \Delta \dots$$

De la même façon, on introduit le nombre quantique de spin noté Σ associé au moment angulaire de spin des électrons qui peut prendre les valeurs :

$$\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$$

Le nombre de composantes de Σ pour un spin donné est donné par la formule $2S+1$. On nomme ce terme « multiplicité de spin », il correspond au nombre de valeurs prises par le nombre quantique « Σ ». Enfin, le nombre quantique de moment angulaire électronique total selon l'axe internucléaire est obtenu en sommant les composantes des moments orbitaux et de spin électronique :

$$\Omega = | \Lambda + \Sigma |$$

Suivant les configurations électroniques accessibles par les molécules, l'interaction spin-orbite produit une décomposition en structure fine des niveaux électroniques en multiplets de $2S+1$ composantes.

II.1.2.2. Couplage entre la rotation et le mouvement électronique : Cas de Hund

Dans la partie précédente, nous avons considéré les composantes liées au mouvement des électrons et du spin électronique dans une molécule diatomique (comme le radical CN) quant à sa classification en états d'énergie. Néanmoins, il est aussi nécessaire d'étudier l'influence des mouvements de vibration et de rotation des molécules sur sa structure énergétique et la nature des différents couplages possibles. L'interaction entre mouvements de vibration et électronique est introduite via les courbes d'énergie potentielle des états électroniques qui représentent la dépendance de l'énergie électronique en fonction de la distance internucléaire.

En ce qui concerne la rotation, nous allons voir qu'il existe différentes façons, suivant le type de molécule, de coupler le moment angulaire de rotation au mouvement angulaire électronique total. On nomme ce type d'interactions, couplages de Hund. Il est à noter qu'il représente des cas idéaux limites. Seuls les deux cas les plus communs, dont celui auquel obéit le radical CN, seront développés ici.

II.1.2.2.1. Cas « a » de Hund

Dans cette configuration, le mouvement électronique est fortement couplé à l'axe internucléaire, les moments angulaires Λ et Σ se trouvent couplés au champ électrostatique produit par les deux charges nucléaires. On est dans le cas développé dans la partie précédente, le moment angulaire électronique total Ω est donc bien défini indépendamment de la rotation de la molécule.

Le moment angulaire total J est donc composé par la somme du moment angulaire électronique total Ω et du moment angulaire de rotation nucléaire N :

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \Omega + 3, \dots$$

On peut remarquer que les niveaux de $J < \Omega$ seront manquants.

Dans le cas « a » de Hund, on assistera à une décomposition en niveaux de rotation pour chaque multiplet de structure fine électronique Ω . Un exemple est donné pour des états électroniques $^2\Pi$ et $^3\Delta$ sur la Figure II.1 3.

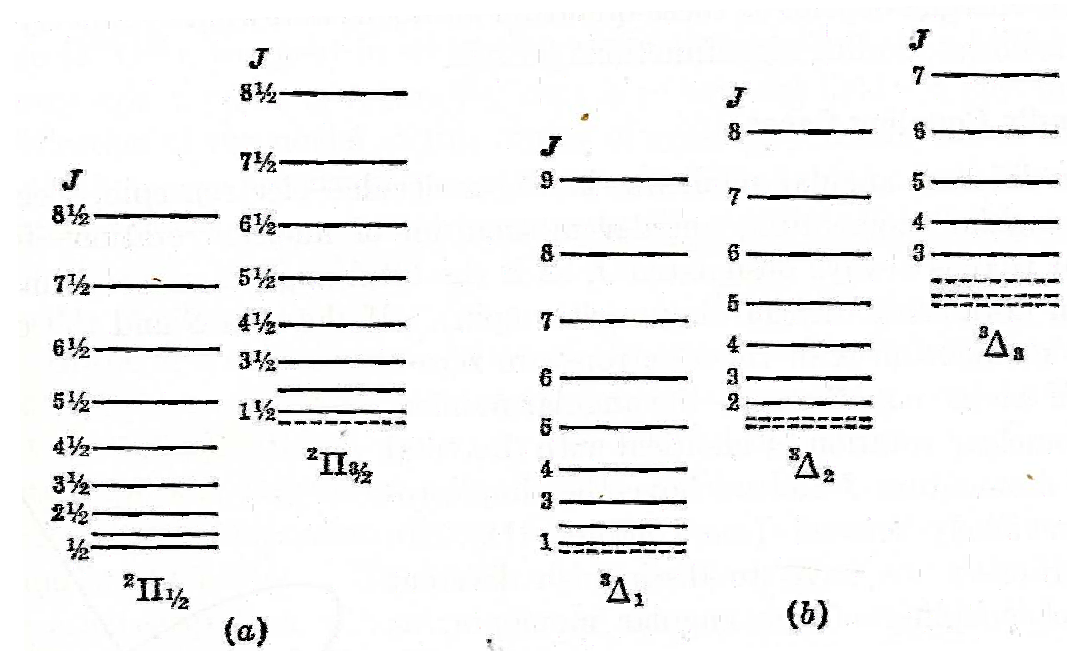


Figure II.1.3 Schémas des premiers niveaux rotationnels pour les états $^2\Pi$ et $^3\Delta$ dans le cas « a » de Hund. Les pointillés représentent des niveaux manquants du fait que $J \geq \Omega$.

II.1.2.2.2. Cas « b » de Hund

Pour des molécules diatomiques dans des états électroniques Σ , c'est-à-dire de nombre quantique orbital nul ($\Lambda=0$), on assiste à un découplage du vecteur de spin S de l'axe internucléaire. Le nombre quantique de moment angulaire électronique Ω n'est alors plus défini. On ne peut donc plus appliquer un couplage de type cas « a » de Hund. Aussi, dans certains cas (molécules légères), même si $\Lambda \neq 0$, on peut assister à un découplage du vecteur de spin de l'axe internucléaire. On obtient alors un nouveau type de couplage appelé cas « b » de Hund. Dans cette configuration, le couplage du moment angulaire

orbital Λ et de rotation N est appelé moment angulaire total sans contribution du spin défini par le nombre quantique K :

$$K = \Lambda, \Lambda+1, \Lambda+2, \Lambda+3, \dots$$

L'interaction des moments angulaires K et de spin S entraîne une décomposition en structure fine caractérisée par un vecteur moment angulaire total avec spin noté J :

$$J = (K+S), (K+S-1), (K+S-2), \dots, |K - S|$$

On obtient en fait une structure fine ou chaque niveau K est divisé en un nombre de sous niveaux égal à la multiplicité de spin $2S+1$.

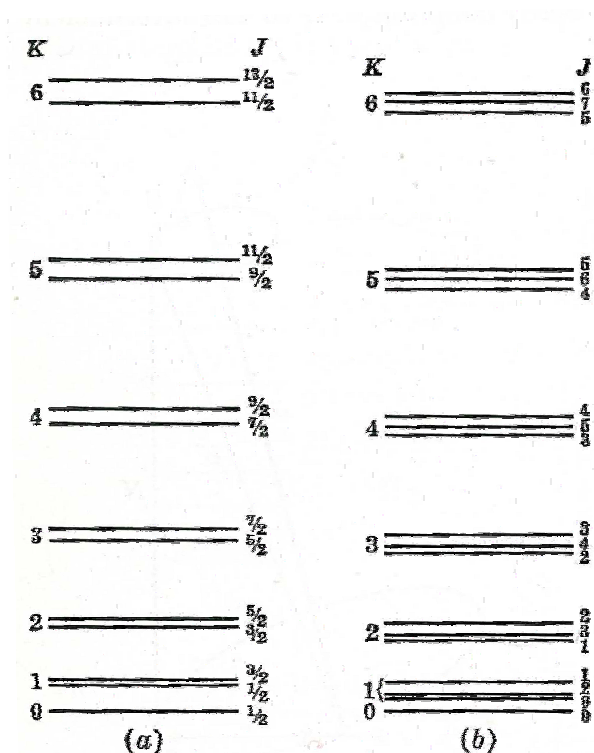


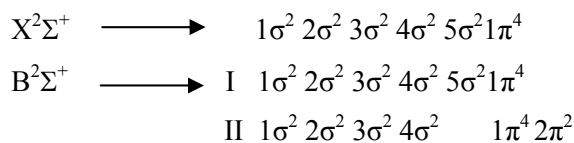
Figure II.1.4 Schémas des premiers niveaux rotationnels pour les états $^2\Sigma$ (figure a) et $^3\Sigma$ (figure b) pour le cas « b » de Hund.

II.1.2.3. Structure du spectre du radical CN - transition $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$

Nous allons maintenant détailler la structure théorique de la transition qui a été utilisée pour la détection du radical CN par la méthode Pulsed Laser Photolysis-Laser Induced Fluorescence (PLP-LIF). Du fait de leur configuration électronique à un électron non apparié, le deuxième état excité et l'état fondamental électronique du radical CN sont des états de type $^2\Sigma^+$ [11]. Le signe en exposant (+ ou -) au côté de l'état électronique fait référence aux propriétés de symétrie des fonctions d'ondes électroniques. Sans trop entrer dans les détails, on peut dire que dans le cas de molécules diatomiques

(de même pour des molécules polyatomiques linéaires) l'état électronique est affecté du « + » si la fonction d'onde électronique ne change pas de signe pour toute réflexion par le plan de symétrie passant par les deux noyaux ; inversement, dans le cas d'un changement de signe de la fonction d'onde électronique, l'état est désigné par le signe « - ». Ainsi, ils appartiennent au cas « b » de Hund, car leur nombre quantique orbital Λ est nul. Le découplage du vecteur de spin S de l'axe internucléaire conduit à une structure fine pour chacun de ces états électroniques. La multiplicité de spin étant de deux, on observe alors, pour chaque valeur de K , deux sous-niveaux caractéristiques du moment angulaire total J et de composantes $J = K + \frac{1}{2}$ et $J = K - \frac{1}{2}$.

Les deux configurations électroniques les plus dominantes des deux états électroniques $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ sont :



La contribution énergétique des différents termes spectroscopiques pour les deux états électroniques $^2\Sigma^+$ de CN est de la forme :

$$T(\nu, K, S) = T_e + G(\nu) + F(K, S)$$

T_e , $G(\nu)$ et $F(K, S)$ représentent respectivement les énergies associées aux termes électronique, vibrationnel et rotationnel. L'énergie vibrationnelle pour un oscillateur anharmonique est de la forme

$$G(\nu) = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^4 + \dots \quad (\text{II.1.1})$$

ω_e est le nombre d'onde vibrationnel pour un oscillateur harmonique classique et $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et $\omega_e z_e$ représentent des constantes d'anharmonicité. On peut aussi décomposer les valeurs des termes rotationnels suivant chaque multiplet de structure fine comme suit :

$$F_1 \left(K, \frac{1}{2} \right) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + H_v K^3(K+1)^3 - \frac{K}{2} (\gamma - \gamma_D K(K+1)) \quad (\text{II.1.2})$$

$$F_2 \left(K, \frac{-1}{2} \right) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + H_v K^3(K+1)^3 - \frac{K+1}{2} (\gamma - \gamma_D K(K+1)) \quad (\text{II.1.3})$$

B_v étant la constante rotationnelle, D_v et H_v sont les constantes de distorsion centrifuge, γ et γ_D représentent les constantes de « splitting », celles-ci sont généralement petites devant la constante rotationnelle B_v . Les valeurs des différents paramètres spectroscopiques concernant les états électroniques $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ sont données dans les Tableau II.1.1 et Tableau II.1.2, d'après [12-15].

Niveau vibrationnel	T_v	B_v	$D_v \times 10^5$	$H_v \times 10^{12}$	$\gamma \times 10^3$	$\gamma_D \times 10^8$
0	0	1.891090286	0.6407602	6.2642	7.25396	-0.779
1	2042.4213	1.873665818	0.6416393	5.9734	7.17132	-1.009

Tableau II.1.1 Constantes moléculaires (cm^{-1}) de l'état X $^2\Sigma^+$ du radical CN [13]

Niveau vibrationnel	T_v	B_v	$D_v \times 10^5$	$H_v \times 10^{12}$	$\gamma \times 10^2$	$\gamma_D \times 10^6$
0	25797.8682	1.9587413	0.660855	-0.89	1.7154	-0.858
1	27921.4665	1.9380444	0.67324	-4.95	1.8162	-1.044

Tableau II.1.2 Constantes moléculaires (cm^{-1}) de l'état B $^2\Sigma^+$ du radical CN [14, 15]

La règle de sélection pour une transition du type $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ dans le cas « b » de Hund est $\Delta K = \pm 1$. On s'attend donc à observer deux branches distinctes, une branche P dans le cas où $\Delta K = -1$ et une branche R pour $\Delta K = 1$. Cependant, dans le cas où l'on peut résoudre la structure fine, la règle de sélection sur J étant $\Delta J = 0, \pm 1$, chaque raie rotationnelle est divisée en trois composantes.

La structure rotationnelle du radical CN est donc constituée de quatre branches principales R₁, R₂, P₁ et P₂ correspondant aux transitions entre sous niveaux F₁ de chaque état $^2\Sigma^+$ pour les branches R₁ et P₁, et respectivement aux transitions entre sous niveaux F₂ pour les branches R₂ et P₂. Deux branches satellites nommées $^RQ_{21}$ et $^PQ_{12}$ car issues de la règle de sélection $\Delta J = 0$, sont également présentes mais ne sont généralement pas observées expérimentalement car de très faible intensité. Une illustration pratique de la structure rotationnelle développée ci-dessous est dépeinte par les spectres expérimentaux dans la Figure II.1.5. Aussi, les détails sur les transitions mises en jeu par la méthode de fluorescence induite par laser et les outils expérimentaux utilisés seront développés dans la partie intitulée « détection du radical CN ».

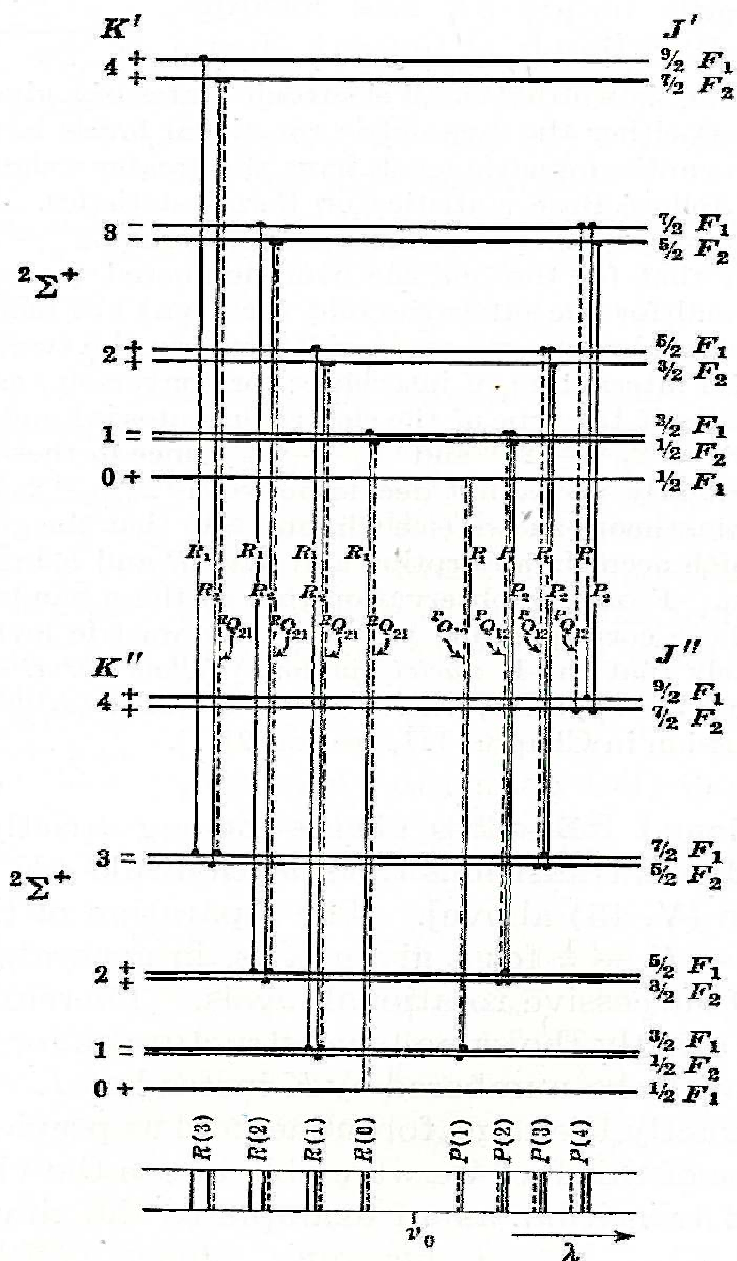


Figure II.1.5 Diagramme des niveaux d'énergie du système $2\Sigma^+ \rightarrow 2\Sigma^+$ du radical CN

II.1.3. Méthodes expérimentales d'obtention d'écoulements chauds

Plusieurs méthodes ont été développées pour mesurer la cinétique de réaction sur une large gamme de températures, on trouve parmi celles-ci les réacteurs chauffés résistivement. A plus haute température, et très utilisés en combustion, on trouve les tubes à chocs détaillés ci-dessous.

II.1.3.1. Tubes à chocs

Un tube à choc est un tube dans lequel est produite une onde de choc plane, susceptible d'élever brutalement la température et la pression d'un gaz. Une membrane sépare les deux compartiments d'un tube à choc : dans le compartiment dit basse pression se trouve le gaz à étudier, dans le compartiment dit haute pression on introduit un gaz "moteur" qui est généralement de l'hélium. Après rupture brutale de la membrane, le gaz moteur se détend rapidement vers la partie basse pression et joue le rôle d'un piston accéléré, ce qui a pour effet de porter instantanément le gaz à étudier à hautes température et pression. Il y a ainsi formation d'une onde de compression qui se propage en s'accéléralant dans le gaz à étudier. Elle se transforme, après une distance égale à quelques diamètres de tube, en une surface de discontinuité appelée "onde de choc incidente", séparant les gaz frais des gaz choqués. Pendant ce temps, des ondes de détente se propagent en sens opposé dans le gaz moteur.

Le principe d'un tube à choc conventionnel est le suivant [8]: on considère un canal fermé à ses deux extrémités, contenant un gaz inerte que maintient un diaphragme dans des conditions thermodynamiques (pression, masse volumique et température) différentes. À l'instant $t = 0$ le diaphragme est rompu ; un processus d'égalisation des pressions s'établit alors. La rupture brutale du diaphragme provoque la formation immédiate d'une onde de discontinuité (onde de choc) qui se propage dans le gaz à basse pression qui est comprimé pendant que le gaz à haute pression se détend par une onde de raréfaction. Le gaz détendu est séparé du gaz comprimé par une discontinuité de contact (ou ligne de glissement), qui peut être assimilée à une membrane fictive qui se déplace avec une vitesse constante. Un exemple de tube à choc utilisé pour des études de cinétique chimique de réaction [16], consiste en une section cylindrique en acier inoxydable contenant un mélange de gaz à haute pression. La vitesse d'onde de choc incidente est mesurée avec quatre capteurs de pression piézoélectriques rapides. La vitesse de l'onde de choc réfléchi, la pression et la température derrière l'onde réfléchie sont calculées à partir de la vitesse du choc incident initialement mesuré, la pression initiale et la température avant le choc. Les vitesses de choc incident et réfléchi sont aussi mesurées avec des jauges piézoélectriques et un capteur piézoélectrique est utilisé pour surveiller le profil de pression durant l'expérience. Le signal reçu du capteur peut par ailleurs servir à déclencher le système de sonde laser après un délai approprié pour entamer les mesures. Dans ce cas, le système de détection se situe à l'extrémité du tube à choc, ceci montre d'ailleurs une limitation de détection en fonctionnement haute pression (1.5-2.4 bar) du fait des phénomènes de désexcitation secondaire comme le quenching avec le gaz porteur qui peut l'emporter sur le signal de fluorescence résonnante [16]. Il est alors préférable, si c'est possible, de privilégier l'utilisation d'autres méthodes de détection comme la fluorescence hors résonance pour éliminer les signaux parasites comme la diffusion du signal laser d'excitation ou même l'absorption résonnante [17, 18] pour diminuer les problèmes de quenching. Il est essentiel que la méthode de diagnostic soit rapide en raison de la courte durée du choc (~1ms) et sensible car une concentration initiale élevée de radicaux accroît souvent la complexité de l'analyse causée par des réactions secondaires indésirables et non contrôlées tel que les réactions radical-radical et/ou radical-molécule. Cette technique demeure néanmoins largement utilisée en combustion [7, 16, 19] en raison notamment de la gamme de température accessible (entre 2000 et 10 000K typiquement).

II.1.3.2. Réacteur à tube chauffant

Sa principale composante est un tube de dimension typique de l'ordre du mètre et de 2,5 cm de section. Le réacteur est entouré d'une chemise résistive permettant de chauffer et de maintenir à une température constante le mélange du gaz porteur et le radical réactif. Le gaz réactant est introduit à travers un tube mobile par rapport à la position du détecteur permettant de mesurer la décroissance ou l'augmentation de l'espèce étudiée lors de sa réaction avec le gaz réactant. Les propriétés de l'écoulement dépendent principalement de la nature du gaz porteur (la pression du gaz, la vitesse du jet, sa capacité calorifique, sa conductivité thermique et sa viscosité etc...). D'autre part, ce gaz porteur sert comme un bain de chauffage des réactants et limite les phénomènes de diffusion. Il peut

éventuellement jouer un rôle dans les processus termomoléculaires. L'hélium est un choix commun en tant que gaz porteur dans ce genre d'expérience [6], en raison de sa faible inertie, sa haute conductivité thermique, et son excellent coefficient de diffusion. L'introduction du radical réactant dans l'écoulement se fait en aval de l'entrée du gaz porteur, tandis que la lecture de la pression se fait au milieu de la zone de réaction pour minimiser les erreurs dues au gradient de pression dans le réacteur. L'entrée du port de lecture de la pression doit être suffisamment petite et orientée de façon à lire la pression statique de l'écoulement. Les réactants atomiques utilisés dans ces réactions sont souvent produits soit par pyrolyse ou par décharge micro-onde. L'avantage de la pyrolyse est qu'elle est plus discriminatrice sur le fait qu'elle ne « casse » que les molécules à faible énergie de liaison alors que la décharge micro-onde casse tout type de liaisons. Ce type de dispositif a subi plusieurs améliorations durant la dernière décennie, il permet de réaliser des expériences dans la gamme de pression 1-300 mbar et la gamme de températures 200K-1650K. La borne supérieure de température est imposée par la thermostabilité du matériau composant le réacteur et surtout par les réactions secondaires qui peuvent se produire sur les parois du réacteur [20-26].

Ces méthodes ont des rendements de production de radicaux faibles, d'où l'importance des méthodes lasers qui sont plus adaptées au contrôle de la production des radicaux en ajustant l'énergie appropriée pour casser la liaison voulue sans avoir d'impuretés ou d'agents perturbateurs dans le milieu gazeux. La mesure de cinétique en pseudo premier ordre se fait souvent par la variation de la distance qui sépare la détection de l'endroit où les deux gaz se mélangent. Le tube chauffé est une technique puissante pour la gamme de température qu'elle propose mais qui présente, tout de même, plusieurs inconvénients en rapport aux phénomènes de diffusion et de viscosité, aux possibles gradients de concentration et au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un dispositif développé dans notre laboratoire et destiné à la base à des études de réactions du milieu circumstellaire [27, 28]. Ce dispositif permet de nous affranchir des réactions pariétales et donne accès à l'intervalle 300-1250 K.

II.1.4. Dispositif expérimental

Nos mesures de cinétique à haute température reposent sur l'association de plusieurs techniques. Le dispositif est composé d'une source haute température combinée à un réacteur pour produire un écoulement de gaz chaud sondé optiquement. Ces composantes sont détaillées ci-dessous :

II.1.4.1. Source haute température

Le prototype de source haute température offre de multiples possibilités d'études d'environnements dilués très chauds ou de très hautes vitesses (régime hypersonique). Initialement appliqué aux mesures de l'empreinte spectrale à haute température de molécules circumstellaires [27, 29], il a été également utilisé pour générer des analogues de grains carbonés [28].

Durant cette thèse ce dispositif nous a permis de produire un mélange de gaz chauds en vue d'effectuer des mesures de cinétique chimique de réactions à hautes températures. Son principe général est simple : On génère un écoulement d'un gaz porteur, initialement introduit dans un réservoir, à travers les pores d'un barreau en graphite qu'on chauffe à l'aide de deux électrodes branchées à ses deux extrémités. Cet écoulement de gaz chaud est conduit ensuite dans une chambre où on peut effectuer nos mesures. Dans ce qui suit, on présentera en détail le réacteur composé principalement d'un échangeur thermique avec un système d'injection de gaz.

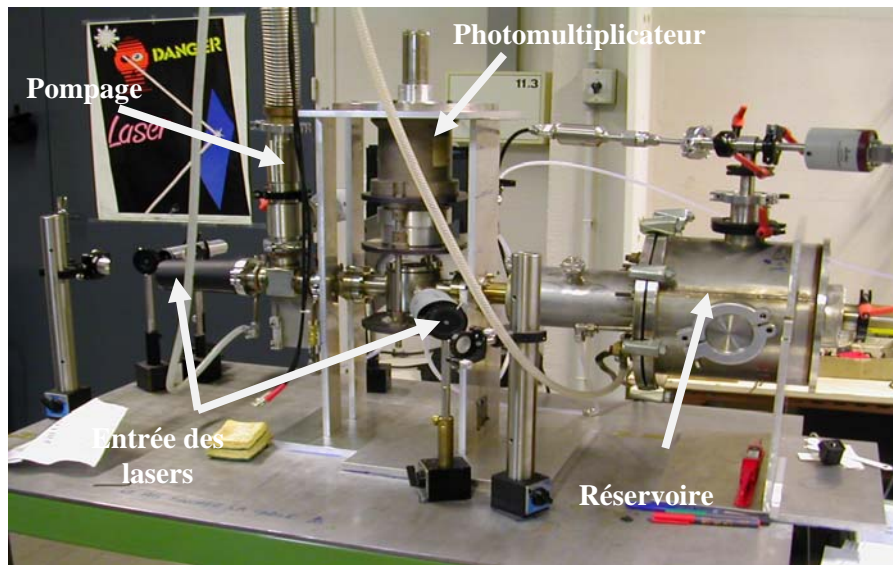


Figure II.1.6 Photographie du dispositif expérimental « source haute température »

L'échangeur thermique

L'originalité de l'approche est liée à l'utilisation d'un barreau de graphite poreux, pièce maîtresse du dispositif qui constitue l'échangeur thermique. Le barreau de graphite est un matériau peu onéreux qui présente une bonne tenue aux hautes températures, son point de sublimation étant de 3650°C et qui demeure usinable. Le barreau est évidé en son centre sur une longueur de 20 cm environ et un diamètre de 8 mm. De par leur très grande surface d'échange cumulée les pores du graphite constituent un échangeur thermique très efficace. Le barreau est inséré dans une chemise en tantale, matériau choisi pour son point de fusion élevée d'environ 3000°C . Le gaz est injecté dans la chemise puis est chauffé en migrant au travers des parois du graphite, de la périphérie en son centre.

Le rayonnement produit par la chemise en tantale est bloqué par un bouclier thermique refroidi par une circulation d'eau (13°C). La pellicule d'or qui revêt sa face interne redirige le rayonnement sur la chemise et minimise par conséquent les pertes radiatives.

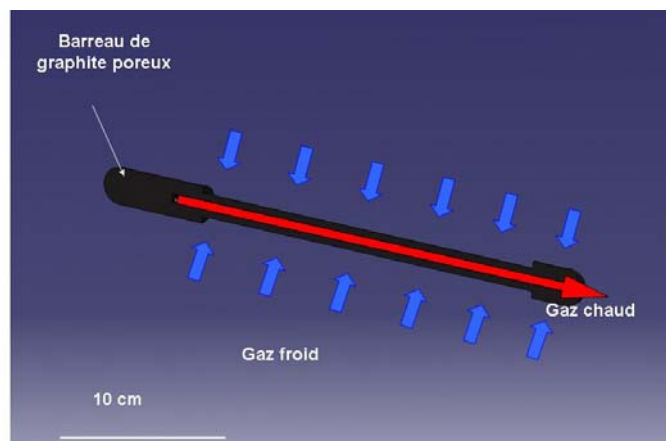


Figure II.1.7 Le gaz froid contenu dans le réservoir s'échauffe lors de sa migration à travers les pores du graphite vers le canal central évidé du barreau. Le gaz est ensuite dirigé vers la chambre de réaction maintenue à pression plus basse

Le gaz initialement contenu dans un réservoir à haute pression (~ 600 mbar) est injecté à l'une des extrémités de la chemise qui le confine sur toute la périphérie du barreau de graphite (porosité de 48% avec un diamètre moyen de pore de 33 μm), le gaz migre ensuite à travers les pores du barreau qui le canalise vers un tube en inox de 35 mm de diamètre maintenue à pression constante (~ 4.8 mbar) par un groupe de pompage. Le graphite (PG-60, National Electrical Carbon Products Inc.) a une résistivité électrique non négligeable (entre 0.25 et 0.40 Ω) qui impose une intensité électrique jusqu'à 130 ampères pour dissiper une puissance de chauffage de l'ordre de 1 à 2 kilowatt. La migration radiale des molécules à travers les pores du graphite assure une uniformité du chauffage tout au long du barreau [28]. Cependant le graphite limite l'utilisation à des gaz non-oxydants, c'est-à-dire qui ne vont pas réagir avec le graphite à haute température. Le barreau est alimenté par un débit de gaz important (entre 5 et 40 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) et l'électrode aval joue le rôle d'injecteur sonique, son extrémité, percée d'un trou de petit diamètre (2 mm), est prolongée au niveau du bouclier thermique (cf. Figure II.1.8) afin d'éviter au flux d'être perturbé par ce dernier. Les deux extrémités du barreau de graphite sont connectées à un générateur de courant de type DSC 20150 de faible impédance et de tension fixe délivrant 90A ainsi qu'un module RSP 1500, monté en série, nous permettant de gagner 30A supplémentaires.

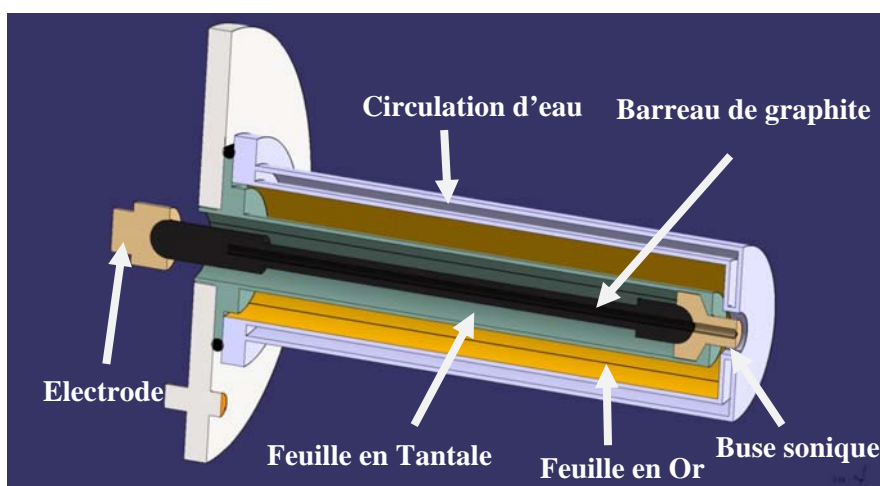


Figure II.1.8 Schéma intégral de l'échangeur thermique utilisé dans cette thèse

Le système a été développé dans la perspective de combiner une source de production de chaleur à un tube de diamètre suffisant pour que les échanges thermiques avec les parois ne refroidissent pas le centre de l'écoulement. Une caractéristique importante du réacteur est le choix du gaz porteur, qui ne doit pas intervenir dans la réaction et doit avoir un fort débit massique. Notre choix s'est ainsi porté sur l'argon dont la masse molaire est dix fois supérieure à celle de l'hélium et une fois et demi celle de N_2 . Pour plus amples informations sur la structure et les détails techniques de l'échangeur j'invite le lecteur à consulter la thèse de Jonathan Thiévin.

Une grille en Tungstène (64% de transparence, commercialisée par GoodFellow) est placée à 105,5 mm en aval de la buse. Son rôle est d'« homogénéiser » l'écoulement en assurant un bon mélange entre les gaz injectés et le gaz porteur et aussi ralentir sa vitesse et garantir un régime subsonique pour éviter la formation d'une onde de choc complexe caractéristique d'un écoulement supersonique compressible avec génération indésirable de gradients de température et de pression. La grille permet de convertir une partie de l'enthalpie du réservoir permettant d'obtenir une température proche de celle du réservoir.

II.1.4.2. Système d'injection des gaz

L'injection du précurseur

Les vapeurs du précurseur, ici ICN (qui présente une pression de vapeur saturante de 1 mbar à 25°C), sont acheminées jusqu'aux injecteurs par l'intermédiaire d'un gaz porteur (ici l'argon) circulant dans un bulleur dans lequel quelques milligrammes d'ICN, solide à température ambiante, ont été déposés. L'ampoule est protégée de la lumière afin de ralentir la dégradation du précurseur. Le mélange du gaz dans le bulleur est assuré par la présence d'un fritté. Deux injecteurs de diamètre intérieur de 0.8 mm ont été installés 10 cm en aval de la buse et 85 mm après le disque de Mach. Ils ont été conçus pour injecter efficacement le gaz précurseur dans le centre de l'écoulement.



Figure II.1.9 Photographie des injecteurs

Le précurseur est injecté en aval et non pas mélangé au gaz porteur dans le réservoir afin de limiter son temps de résidence dans un environnement chaud et minimiser ainsi sa décomposition. On peut calculer le débit d'ICN (précurseur pour obtenir le radical CN) dans l'écoulement, selon la relation suivante :

$$Q_{ICN} = \frac{P_{ICN} \cdot Q_{Ar}}{P_{Tot} - P_{ICN}}$$

On obtient lorsque $P_{\text{ICN}} = 130 \text{ Pa}$, $P_{\text{Tot}} = 10000 \text{ Pa}$ et $Q_{\text{Ar}} = 100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, un débit $Q(\text{ICN}) = 1.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

L'injection du gaz porteur et des réactants

L'introduction des gaz dans le réservoir se fait par des lignes en acier inoxydable ou en téflon. Le gaz porteur arrive par l'arrière du réservoir, entrant directement à travers les pores du barreau en graphite pour être chauffé. Le gaz réactant est toujours mélangé en faible quantité au gaz porteur (moins de 3%) afin de ne pas perturber l'écoulement. Les différents gaz utilisés sont fournis par Air Liquide avec une pureté égale à 99.95%, leurs débits sont régulés par des contrôleurs de débit massique de marque MKS/Tylan, dont la calibration a été effectuée régulièrement de manière à minimiser les erreurs sur les concentrations des réactants dont on étudie la cinétique.

II.1.4.3. Technique expérimentale : PLP-LIF

La technique LIF combinée à d'autres techniques de production d'espèces réactives est communément utilisées dans plusieurs domaines de recherches comme la combustion [30, 31], les mesures de cinétiques chimiques à hautes et basses températures [16, 32]



Figure II.1.10 Photographie de la pièce permettant le passage des lasers dans l'écoulement et des photons émis vers le système optique

Comme le montre les Figure II.1.10 et Figure II.1.11, le passage des lasers photolyse et sonde se fait à travers des fenêtres de Brewster pour se retrouver dans la zone de collection où on place le photomultiplicateur. Un alignement systématique des deux lasers est effectué afin de s'assurer que les deux lasers coïncident sur la même zone échantillonnée. Je détaillerai, ci-après, les caractéristiques des deux lasers utilisés et le principe de la méthode.

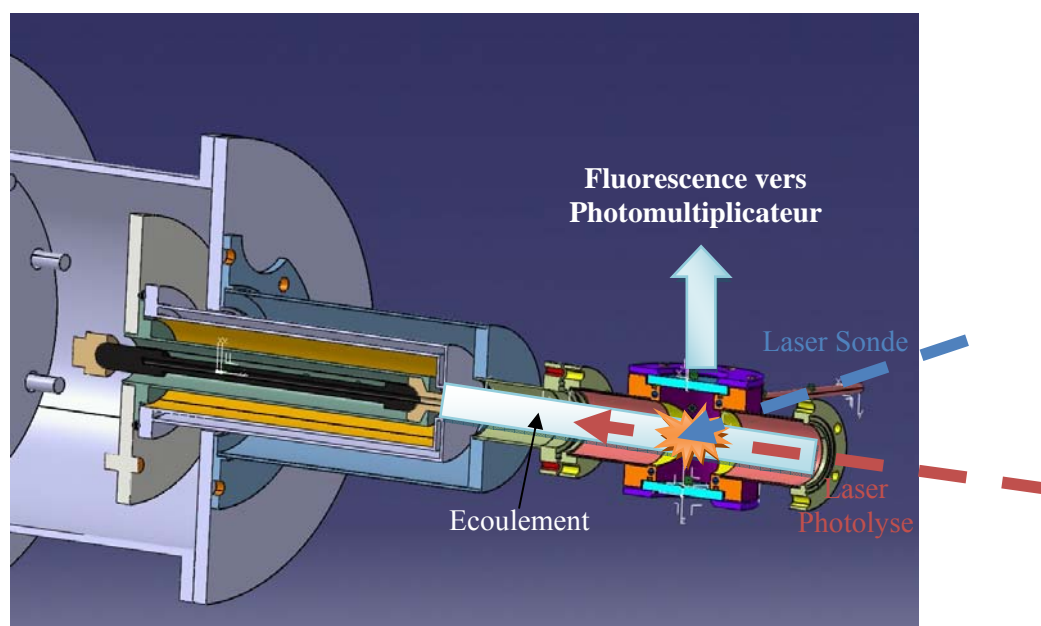


Figure II.1.11 Schéma indiquant le croisement de l'écoulement et des faisceaux lasers

II.1.4.3.1. Laser de photolyse

Nos études des collisions entre espèces neutres, réactives ou non, nécessitent souvent la production d'espèces instables (radicaux ou atomes). Il existe de nombreuses méthodes spécifiques tels que la pyrolyse flash, la pyrolyse thermique, l'ablation laser ou encore l'utilisation de décharges radio fréquences ou micro-ondes. La technique que j'ai utilisée pour les expériences décrites dans cette thèse est la photolyse d'un précurseur chimique stable en phase gazeuse via un laser pulsé. Cette technique présente l'avantage d'être assez sélective, donc de ne pas générer trop de radicaux parasites, mais nécessite cependant l'utilisation d'un laser suffisamment puissant ou bien focalisé, pour pouvoir casser une voire plusieurs liaisons, éventuellement via des processus multi photoniques.

Principe de la Photolyse

La photolyse, ou photodissociation, est la rupture d'une ou plusieurs liaisons chimiques suite à l'absorption d'un ou plusieurs photons. Tous les photons ne sont pas absorbés de la même manière par les molécules, il est donc très intéressant de connaître la section efficace d'absorption du composé que l'on veut dissocier afin de choisir la longueur d'onde la plus appropriée pour sa photodissociation (lorsque c'est possible). On peut par exemple se référer à la base de donnée du Max-Planck-Institut : MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules [33]. L'énergie apportée par le photon absorbé se répartit ensuite sur les différents niveaux d'énergie internes électroniques, rotationnels et vibrationnels de la molécule. Si l'énergie apportée par le ou les photons dépasse le seuil de dissociation de la molécule D_0 , alors la molécule se décompose en un ou plusieurs fragments. Les énergies de dissociation varient selon les molécules mais sont en général de quelques eV, donc accessibles par des photons UV [34]. La photodissociation d'une molécule via un photon UV peut se

dérouler suivant des schémas différents qui dépendent de la structure électronique de la molécule ainsi que de l'énergie apportée. La Figure II.1.12 illustre deux cas possibles :

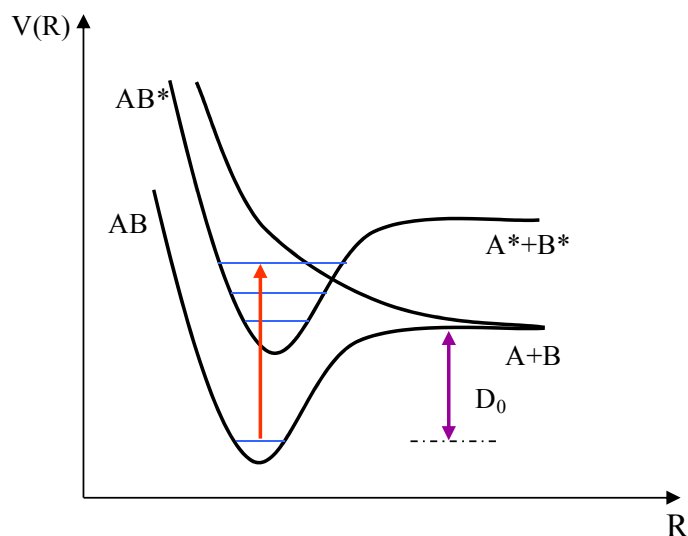


Figure II.1.12 Schémas de photodissociation.

Le premier cas est une dissociation directe : le photon vient exciter un état électronique AB^* ayant un potentiel répulsif qui conduit directement à la fragmentation de la molécule, ici dans son état fondamental $A+B$. Le deuxième cas est une pré-dissociation : le photon vient exciter la molécule sur un niveau électronique (dont le potentiel est attractif) présentant un recouvrement de ses niveaux rovibrationnels avec le potentiel répulsif qui conduit à la dissociation. Il y a alors transfert via des processus non radiatifs avant que la molécule ne se désexcite vers son niveau fondamental. Dans la plupart des cas de photodissociation à l'aide d'un laser, il reste de l'énergie en excès après rupture de la liaison. Cette énergie est parfois suffisamment importante pour que les atomes ou radicaux produits par photolyse se trouvent dans des états électroniques, rotationnels ou vibrationnels excités et non thermalisés. Il faut prendre particulièrement garde à ces effets avant de faire des mesures de cinétique, en s'assurant au maximum que les atomes ou radicaux produits dans des états excités ont été relaxés par le gaz porteur. En effet, les vitesses de réaction dépendent de l'état de la molécule, en particulier lorsque celle-ci possède des états métastables.

Pour produire le radical à partir d'un précurseur, nous avons utilisé dans nos expériences la technique PLP (Pulsed Laser Photolysis) en utilisant un laser à solide Nd : YAG (GCR 190, Spectra-Physics) pulsé à 10Hz. Le principe de ce laser consiste en un phénomène d'inversion de population des ions Nd^{3+} par pompage optique par des lampes flash. Ce phénomène permet ainsi l'émission laser stimulée à une longueur d'onde de 1064 nm. Une cavité optique appelée Q-Switch constituée notamment d'une cellule de Pockels, permet d'accumuler l'énergie créée par l'inversion de population, et de la libérer en moins de 10 ns sous la forme d'un pulse de quelques dizaines de megawatts. C'est grâce à cette puissance que l'on peut convertir la longueur d'onde initiale (1064 nm) par des processus non linéaires de doublage ou quadruplage de fréquence. Ceux-ci permettent de générer des harmoniques de 532 et 266 nm, et le mélange du fondamental avec le 532 nm permet de produire du 355 nm. L'énergie (~55 mJ) et la longueur d'onde (266 ou 355 nm) de ce laser, permettent la photodissociation de nombreuses molécules afin de générer des atomes ou des radicaux libres.

II.1.4.3.2. Laser sonde

Une fois le radical produit par la technique PLP on procède à l'excitation de celui-ci par la technique de sonde LIF (Laser Induced Fluorescence) qui a fait ses preuves. Elle présente l'avantage d'être ponctuelle et plus sensible avec une concentration limite de détection de 10^6 à 10^8 cm^{-3} . Contrairement aux techniques d'absorption l'intensité de la fluorescence récoltée est proportionnelle à l'intensité de la source laser jusqu'à ce que les transitions utilisées pour exciter les espèces soient saturées. Cependant, comme c'est une méthode indirecte de détection elle ne permet pas de connaître la concentration absolue de l'échantillon étudié.

La Fluorescence Induite par Laser

Le principe de la fluorescence induite par laser est le suivant :

les transitions rovibroniques de la molécule à étudier (ou électronique dans le cas d'un atome), sont excitées à l'aide de lasers accordables (Visible, UV et VUV) ayant une très faible largeur spectrale. Cette excitation est donc très sélective. Immédiatement après cette excitation, un photon est émis lorsque la molécule retourne vers son état fondamental ou vers un état excité inférieur. Cette désexcitation radiative est appelée fluorescence. Si l'excitation est très sélective, et ne concerne qu'un seul niveau, la fluorescence, elle, provient de la désexcitation vers différents niveaux rovibroniques d'énergie inférieure (cf. Figure II.1.13). Des photons de différentes longueurs d'onde peuvent donc être émis lors de la désexcitation radiative.

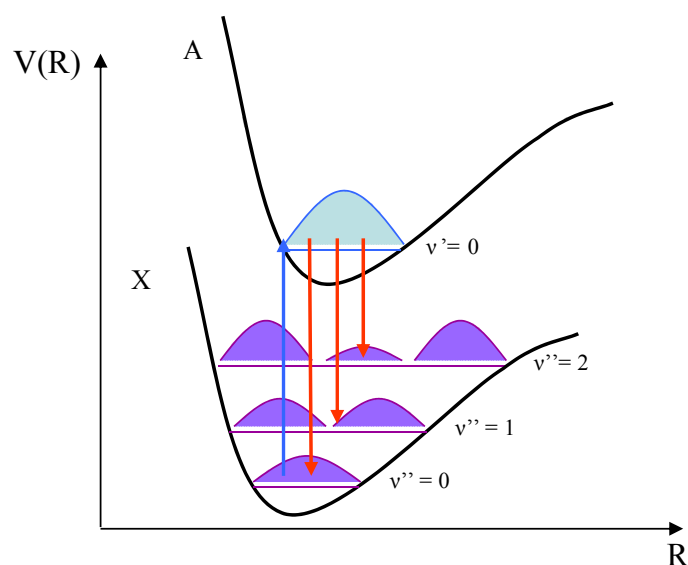


Figure II.1.13 Fluorescence et principe de Franck-Condon.

L'intensité des transitions de fluorescence dépend du recouvrement des fonctions d'ondes rovibrationnelles de l'état excité et de l'état fondamental, c'est le principe de Franck-Condon. Ainsi, on peut voir sur la Figure II.1.13 que la transition de $v'=0$ vers $v''=1$ sera moins intense que la transition de $v'=0$ vers $v''=0$ car elle présente un meilleur recouvrement de ses fonctions d'ondes. Cette technique était utilisée durant nos expériences de cinétique et de spectroscopie. Elle nécessite l'emploi de deux lasers : Un premier laser Nd : YAG de 500 mJ d'énergie, qui pompe un deuxième

laser à colorant (Continuum ND6000) accordable à une longueur d'onde correspondant à une transition rovibronique du radical provoquant alors sa fluorescence. Le laser à colorant fait partie de la famille des lasers à liquide, le milieu d'émission est un colorant organique (l'Exalite 389 nm) en solution liquide d'un solvant (le Dioxane). Le rayonnement émis peut aussi bien être continu que discontinu suivant le mode de pompage. Le choix du colorant détermine essentiellement la gamme de longueur d'onde du laser.

II.1.4.3.3. Synchronisation et pilotage des lasers

La synchronisation entre les tirs laser et la porte d'intégration de la fluorescence est assurée par un générateur de délais (*Stanford Research Systems*, DG535) cadencé à 10Hz qui comme les autres instruments est relié à un PC via une interface GPIB. Le principe de synchronisation des tirs lasers est le suivant (avec T un temps initial de référence) :

- ✓ Voie $A = T + t_1 = T + 30 \mu s$, une première impulsion déclenche les lampes flash du laser de photolyse avec un retard t_1 .
- ✓ Voie $B = A + t_2 = A + 190 \mu s$, impulsion déclenchant l'ouverture de la cavité optique (Q-switch) ce qui provoque le tir du laser de photolyse. t_2 correspond à la différence de temps entre le déclenchement des lampes flash et du Q-switch pour lequel l'impulsion laser sera optimale.
- ✓ Voie $C = T + \Delta t_0 + \Delta t = T + 44.884 \mu s + \Delta t$, les lampes flash du laser sonde (Nd : YAG pompant le laser à colorant) sont déclenchées.
- ✓ Voie $D = C + t_3 = C + 175 \mu s$, tir du laser sonde (ouverture Q-switch). t_3 correspond à la différence de temps entre le déclenchement des lampes flash et du Q-switch pour lequel l'impulsion laser sera optimale. Le délai Δt est contrôlé par programme et correspond au retard entre les deux lasers. Δt_0 est, quant à lui, déterminé expérimentalement et correspond à un tir simultané des deux lasers. Il peut être défini comme $\Delta t_0 \approx t_1 + (t_2 - t_3)$, l'approximation provenant d'un retard induit par l'électronique et le temps d'ouverture de la cellule de Pockels. Enfin, sur la voie A, on impose un décalage t_1 (30 μs) avant la première impulsion afin d'avoir la possibilité de déclencher le tir du laser sonde avant celui de la photolyse.

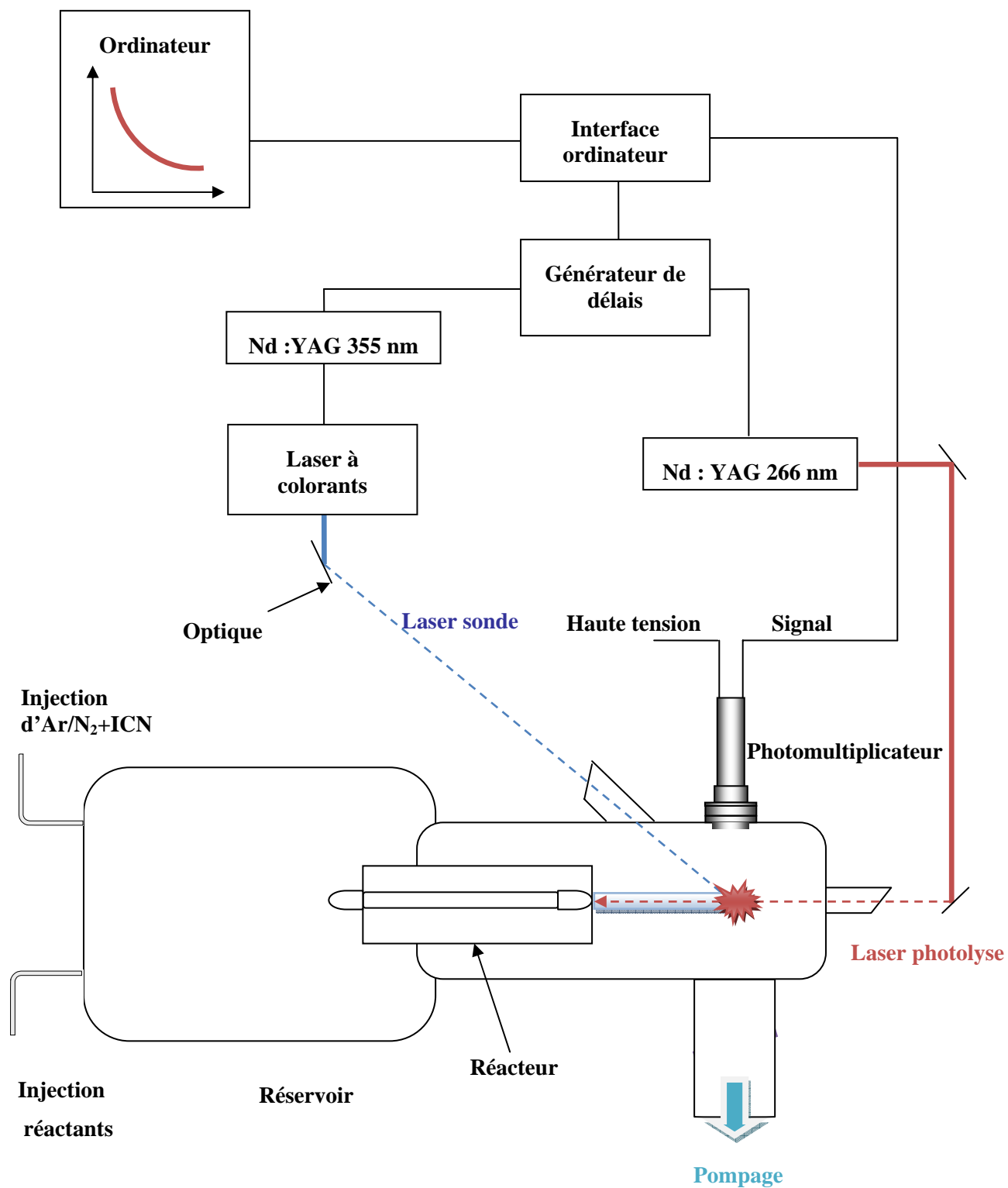
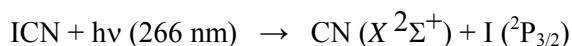
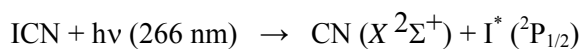


Figure II.1.14 Schéma général du réacteur haute température

II.1.4.4. Production du radical CN

Il existe plusieurs voies possibles d'obtention du radical CN ($X^2\Sigma^+$). Tout d'abord, sa création a été obtenue par la photodissociation de NCNO dans la bande 450-585 nm [35]. L'utilisation d'une radiation à 193 nm donne également lieu à la création du radical cyano à partir des molécules BrCN et ICN[36]. Néanmoins dans le cas de BrCN, on forme du CN vibrationnellement froid mais avec une distribution de population rotationnelle chaude. Pour ICN, on observe une distribution de population excitée suivant les deux degrés de liberté (vibration et rotation) [37-40]. Dans ce travail, le radical cyano est obtenu à partir de la photodissociation de l'iodure de cyanogène (ICN) à 266 nm. Cette voie est très usitée car elle est facilement accessible par l'utilisation d'un laser de type Nd : YAG.

De nombreuses études ont été réalisées concernant la dynamique de photodissociation de l'iodure de cyanogène par un rayonnement ultraviolet. Après une controverse concernant l'état des photofragments, à la fin des années 70, une succession de résultats à la fois théoriques et expérimentaux ont permis d'identifier le mécanisme en jeu [39-41]. Le radical CN est obtenu par l'un ou l'autre des schémas de photolyse suivant :



Suivant les deux voies, on aboutit à la création de radicaux libres CN dans leurs états électroniques fondamentaux [40]. Quant à la distribution d'énergie rotationnelle, elle est composée de la superposition de composantes caractéristiques d'un équilibre de Boltzmann à basse et haute température. La densité des écoulements assure une relaxation de la rotation sur des temps très courts comparés aux temps caractéristiques des réactions étudiées. Cependant, Le radical CN crée montre des états vibrationnels excités [38, 40]. Comme nous le verrons dans la section II.1.5, nos observations suggèrent qu'une fraction significative du radical CN est vibrationnellement chaud.

II.1.4.5. Détection du radical CN

Détection de la fluorescence du radical CN

La fluorescence issue du radical ou de l'atome excité par laser est collectée via le système optique pour être ensuite concentrée sur la fenêtre d'entrée d'un photomultiplicateur comme le montre le schéma ci-dessous :

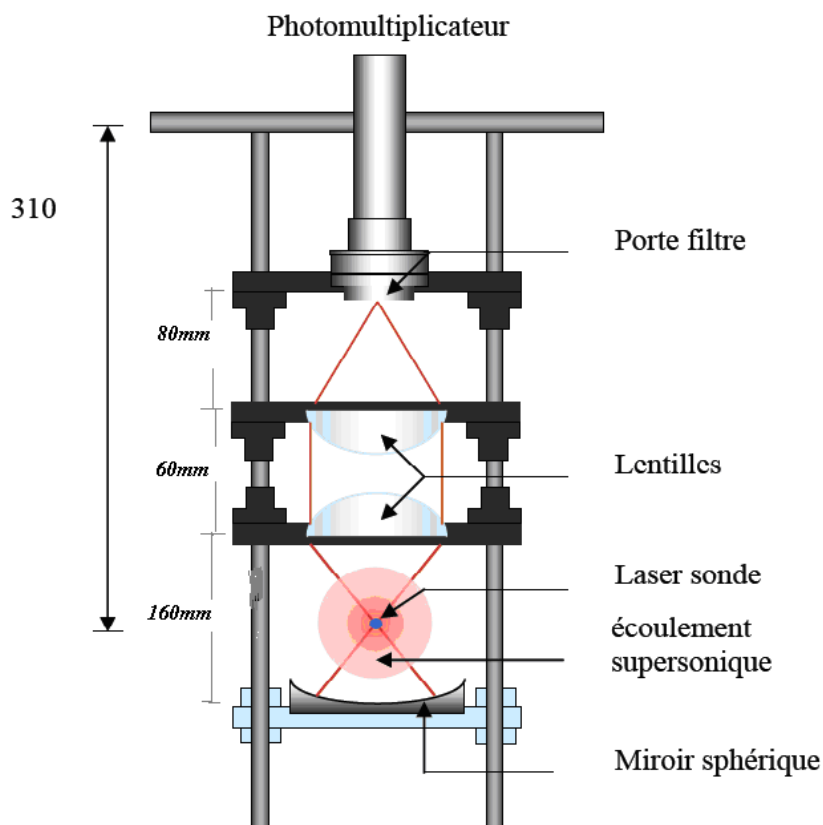


Figure II.1.15 Schéma du dispositif optique

Le signal de fluorescence, proportionnel à la quantité de radicaux présents lors du tir laser sonde, est alors détecté, grâce à un photomultiplicateur (PM), et on suit son évolution en fonction du temps en faisant varier le délai entre les deux tirs lasers, géré par un générateur de délais numérique lui-même relié au programme d'acquisition Labview (National Instruments). La principale limitation des mesures de fluorescence induite par laser est la faible intensité du signal de fluorescence comparée au « bruit » lumineux ambiant. La principale source de bruit provient de la lumière diffusée du laser sonde et du laser de photolyse issue de réflexions sur les parois en inox de l'écoulement ou sur les fenêtres. Pour minimiser ces problèmes, les différentes fenêtres sont placées à l'angle de Brewster, et le système de détection de la fluorescence est monté à 90° par rapport au plan des deux lasers ainsi seule la lumière non directionnelle (comme la fluorescence) est collectée par le photomultiplicateur. De plus on détecte la fluorescence hors résonance, c'est-à-dire à une longueur d'onde différente de la longueur d'onde d'excitation. Ceci permet d'éliminer en grande partie la lumière diffusée du laser sonde en insérant un filtre interférentiel, ici centré à 420 nm avec une bande de 10 nm.

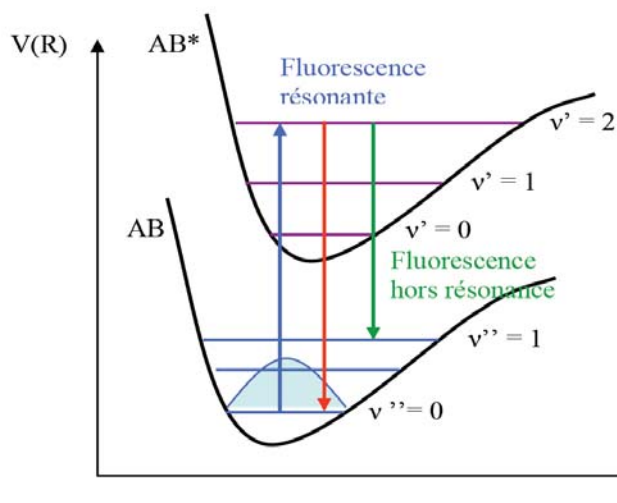


Figure II.1.16 Excitation rovibronique d'un niveau fondamental vers un niveau excité et relaxation radiative

La tension délivrée par le photomultiplicateur est ensuite intégrée et moyennée à l'aide d'une porte et d'un intégrateur (Stanford Research Systems), la taille de la porte d'intégration ainsi que son délai par rapport au pulse du laser d'excitation, peuvent être ajustés à la durée de vie du signal de fluorescence afin de maximiser le rapport signal sur bruit. Le signal est ensuite transmis par ordinateur via une interface IEEE (Stanford Research Systems, SR 245) et l'acquisition est contrôlée dans le programme d'acquisition.

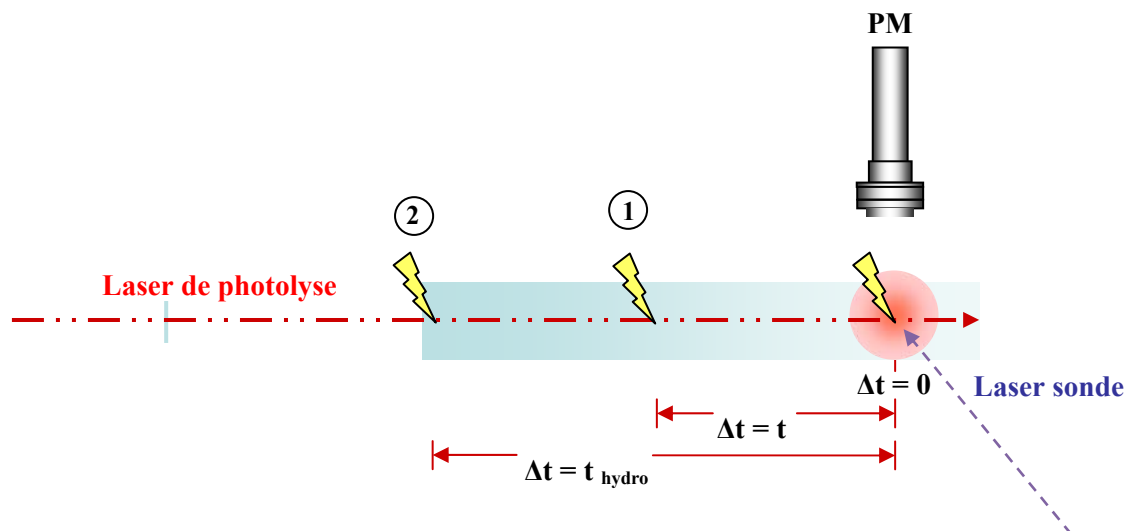


Figure II.1.17 Schéma descriptif des impulsions lasers

Le premier tir laser, qui intervient à $t = 0$, est celui du laser de photolyse. Il va permettre de générer des radicaux (CN) tout le long de l'écoulement subsonique. S'ils sont créés dans des états excités (électroniques, rotationnels ou vibrationnels) ils vont rapidement être relaxés par collisions avec le gaz porteur (Ar) qui est largement majoritaire devant le radical. Puis à $\Delta t = t$ ($\Delta t = 100\text{ms}$) intervient le tir du second laser, le laser sonde, qui provoque la fluorescence, laquelle est détectée directement sous le photomultiplicateur. Le signal de fluorescence est proportionnel à la quantité de radical présent dans

l'écoulement à l'instant t . Ainsi, à $\Delta t = 0$ le signal de fluorescence est maximal car les radicaux (ou atomes) sont détectés sitôt créés. A $\Delta t = t$, les radicaux (ou les atomes) créés en position 1 dans l'écoulement ont eu le temps de réagir avec un réactant présent dans l'écoulement, on détectera donc moins de fluorescence au temps t qu'au temps 0. Le signal de fluorescence est intégré sur un temps de 150 ns par l'intermédiaire d'un « boxcar integrator » (*Stanford Research System*) synchronisé avec le tir du laser sonde comme l'illustre la Figure II.1.18.

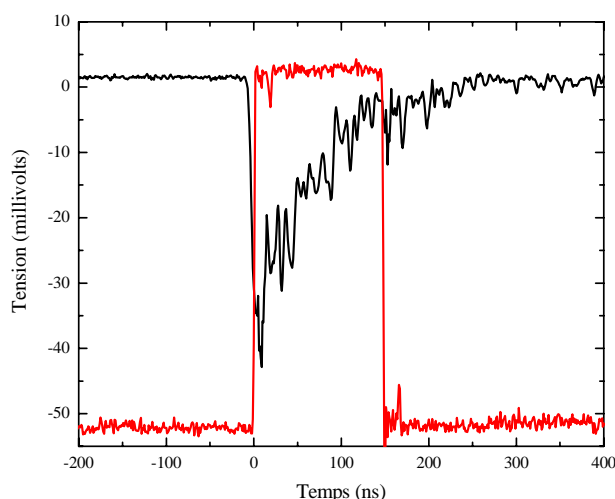


Figure II.1.18 Signal de fluorescence du radical CN (en noir) et la porte d'intégration (en rouge). (amplitude divisée par 4 et décalée de ~ 50 mV par souci de lisibilité). Aucun des signaux n'est moyenné sur cette figure.

II.1.4.6. Groupe de pompage

Le réacteur haute température est alimenté par un réservoir haute pression (~ 600 mbar) et maintenu à basse pression (~ 4.8 mbar) par un système de pompage. On peut ajuster cette pression à l'aide d'une vanne papillon permettant de réguler les capacités de pompage.

Les capacités de pompage obéissent à l'expression suivante :

$$S_v = \frac{Q}{P}$$

Où S_v représente la capacité de pompage en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Q le débit volumique en $\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}^{-1}$ et P la pression en atmosphère. A Rennes, tous les appareillages sont quasiment maintenus en parallèle aux différents groupes de pompage composés d'une succession d'étage de pompes Roots montées en parallèles et en série et pompées par des pompes primaires, ce qui donne pour le plus imposant d'entre eux, une capacité de pompage de $33\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Les expériences haute température effectuées lors de ce travail étaient réalisées à travers d'une pompe Roots de capacité de pompage de $4000 \text{ m}^3/\text{h}$ pompée elle-même par une pompe primaire ayant une capacité de $250 \text{ m}^3/\text{h}$.

II.1.5. Détermination de la température rotationnelle dans un écoulement de gaz chaud par spectroscopie UV

II.1.5.1. Caractérisation de l'écoulement

Le réacteur a été conçu dans l'idée de minimiser le transfert de chaleur entre le gaz chaud et les parois internes. Contrairement aux tubes d'écoulement conventionnels, les parois de ce réacteur ne sont pas chauffées. Il est alors essentiel de minimiser la couche limite pariétale puisque la plupart des transferts de chaleur a lieu dans cette région. L'épaisseur de cette couche limite est régie par le rapport des forces visqueuses aux forces d'inertie. En pratique, les petits ratios peuvent être atteints grâce à l'utilisation de grands débits massiques ($\sim 4,7 \times 10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$). Comme l'acquisition de données de cinétique chimique de haute qualité nécessite un environnement contrôlé et homogène, le débit massique a été choisi pour obtenir une longueur d'établissement (longueur axiale correspondant à la position où la couche limite se développe jusqu'à atteindre le cœur du jet) de plusieurs dizaines de centimètres, c'est à dire bien au-delà de la zone de sonde. Cette considération conduit alors à privilégier l'argon ou l'azote sur l'hélium comme gaz porteur. La zone de sonde se situe avant la longueur d'établissement hydrodynamique, à 187,5 mm, soit dans une région qui n'est pas perturbée par les couches limites où l'échange de chaleur entre le gaz et les parois du réacteur est négligeable.

Par ailleurs, le chauffage du gaz nécessite alors un échangeur de chaleur assez efficace, cette exigence nous a conduit à la sélection du barreau de graphite poreux. La modélisation de l'écoulement chaud en fonction de plusieurs paramètres physiques notamment le débit du gaz porteur, la pression et la température du réservoir fait l'objet d'un autre travail de thèse (Thèse d'Aline Gardez).

Il s'agit ici de caractériser la zone où les produits sont sondés avant d'effectuer les mesures de cinétique chimique. Les premiers essais de caractérisation de la température réalisés à l'aide d'un thermocouple haute température (type S platine/rhodium) se sont avérés insuffisants. En effet, le gaz chauffe également les parois du tube tout autant que le thermocouple, or ces deux éléments rayonnent une partie de l'énergie qu'ils reçoivent. Il s'instaure un équilibre entre les rayonnements qui stabilise la température du thermocouple. Il faut alors procéder à une correction de la température. D'autre part, en plus des échanges radiatifs qui faussent la mesure, l'intrusion du thermocouple affecte la nature de l'écoulement.

II.1.5.2. Détermination de la température par spectroscopie du radical CN

De nombreuses études s'appuient sur la spectroscopie pour caractériser la température rotationnelle des écoulements produits [42-44]. La technique de fluorescence induite par laser (LIF) est très largement employée dans les domaines étudiant des systèmes en phase gazeuse, comme la cinétique chimique et la combustion [30, 45, 46], car elle est de nature non intrusive et dispose d'une bonne résolution spatiale. Cependant, afin d'être réellement appropriée, elle nécessite que les systèmes sondés soient à l'équilibre.

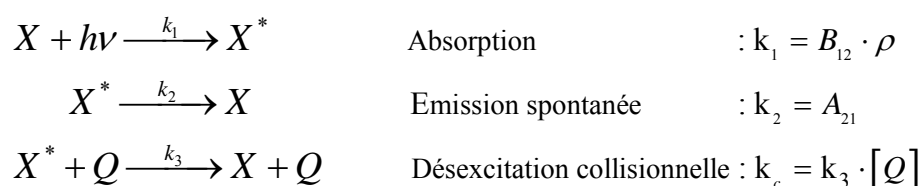
A l'équilibre thermodynamique local (ETL), la distribution de population des états rovibrationnels d'une molécule obéit à une distribution de type Boltzmann. Or, cette distribution régit directement les intensités des transitions rovibrationnelles ou rovibroniques formant un spectre qui traduit les variations du signal de fluorescence (dans le cas de la technique LIF) ou d'absorption (dans le cas de techniques d'absorption) en fonction de la longueur d'onde d'excitation utilisée.

Avant de débiter ce traitement, une analyse de la dynamique des transitions pour modéliser le rapport entre l'intensité du signal de fluorescence et la densité et/ou la température de l'espèce sondée s'avère indispensable car l'intensité du signal de fluorescence dépend de nombreux paramètres. Mais, il est important de définir le régime d'excitation.

Il existe un domaine où la population de l'état excité est directement proportionnelle à l'intensité du laser sonde (régime linéaire) ; puis, lorsque l'énergie du laser sonde croît de trop, on atteint un régime non linéaire et un plateau, indiquant une valeur limite pour la population de molécules excitées : c'est la « saturation ». Ce phénomène (très bien connu des spectroscopistes) indique qu'il est impossible d'inverser totalement une population, l'émission stimulée augmentant avec la population du niveau excité. Ainsi, suivant que l'on travaille en régime saturé ou non, il est possible dans certains cas, d'obtenir une modification de l'apparence globale du spectre. Il est donc indispensable de différencier ces deux modes concernant le traitement utilisé pour obtenir la température de la distribution étudiée. En effet, on peut remarquer que dans le cadre des expériences de cinétique chimique, il est très intéressant de travailler en mode saturé afin de s'affranchir d'éventuels problèmes de fluctuations d'énergie du laser sonde. J'invite le lecteur à consulter les travaux de thèse de Sébastien Morales [44] où on traite ce problème de saturation et on s'affranchit des deux natures des régimes utilisés par un simple modèle de cinétique d'excitation et de désexcitation radiative [47] appliquées aux études similaires à basse température mais dont le processus est identique au cas haute température. Je citerai donc cette partie sans faire la différence entre ces deux régimes, hautes et basses températures.

II.1.5.2.1. Détermination de la température rotationnelle

Considérons des molécules dans leur état fondamental X et état excité X^* :



où, $[Q]$ est la concentration du partenaire de relaxation collisionnelle, généralement le gaz porteur, B_{12} et A_{21} sont les coefficients d'Einstein et ρ est la densité d'énergie de la radiation. Dans ce qui suit on ne considèrera que le cas du régime non saturé car durant nos expériences on a utilisé une énergie du laser sonde de $\leq 30 \mu\text{J}$ qui était largement insuffisante pour saturer les transitions.

Régime non saturé

Dans ce cas, on peut considérer que $[X^*] \ll [X]$ et en appliquant l'approximation de l'état stationnaire, on trouve que :

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_1 \cdot [X] - (k_2 + k_c) \cdot [X^*] = 0$$

$$[X^*] = \frac{B_{12} \cdot \rho}{A_{21} + k_3 \cdot [Q]} \cdot [X]$$

Et l'intensité d'émission (J.s^{-1}) peut être définie par :

$$I_{\text{émission}} = N^* \cdot h \cdot \nu \cdot A_{21} \quad (\text{II.1.4})$$

N^* est le nombre de molécules excitées, h la constante de Planck et ν la fréquence de la radiation émise lors de la transition. On peut développer cette expression pour donner l'intensité de fluorescence :

$$I_F = V \cdot [X^*] \cdot h \cdot \nu \cdot A_{21}$$

$$I_F = V \cdot h \cdot \nu \cdot B_{12} \cdot \rho \cdot \frac{A_{21}}{A_{21} + k_3 \cdot [Q]} \cdot [X] \quad (\text{II.1.5})$$

avec V le volume d'émission. On peut également ajouter divers paramètres à cette expression, chacun étant associé à une grandeur agissant sur la valeur de l'intensité émise, comme par exemple :

Un facteur de forme dû à la collecte de fluorescence par le photomultiplicateur $\frac{\Omega}{4 \cdot \pi}$, où Ω représente l'angle solide perçu par le système optique du PM. Un facteur dû à la porte d'intégration du signal de fluorescence qui représente la fraction de fluorescence récoltée par l'intégrateur, comparé à la durée d'intégration du signal [48] :

$$f_G = \exp\left(-\frac{\Delta T_c}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta T_c + T_c}{\tau}\right)$$

avec ΔT_c le délai entre le tir laser et le début de la porte, T_c représente la durée de la porte et τ est le temps de vie de fluorescence ($\tau = \frac{1}{A_{21} + k_c}$).

Néanmoins, tous ces paramètres peuvent être considérés comme des constantes (C_2), car ils ne varient pas au cours des expériences. En définissant quelques termes, il nous sera possible de simplifier l'expression de l'intensité de fluorescence. Ainsi, on peut définir :

Le rendement quantique de fluorescence par : $\Phi_F = \frac{A_{21}}{A_{21} + k_3 \cdot [Q]}$

Le coefficient d'absorption d'Einstein pour une transition d'un état rovibrationnel (v'', K'') à (v', K'), d'un état électronique 1 à 2 peut être exprimé par :

$$B_{12} = \frac{C_1 \cdot R_e^2(2,1) \cdot q(v', v'') \cdot S(K', K'')}{g_1(K'')}$$

où C_1 est une constante, $R_e^2(2,1)$ est la probabilité de transition électronique entre les états 1 et 2, $q(v', v'')$ est le facteur de Franck-Condon, $S(K', K'')$ est le facteur de Hönl-London et $g_1(K'')$ représente la dégénérescence électronique et rotationnelle du niveau inférieur.

Le nombre de molécules dans un état rotationnel K'' pour un état vibrationnel (v'') donné, suivant une distribution de type Boltzmann s'écrit :

$$X = N(v'', K'') = N(v'') \cdot \frac{(2K'' + 1)}{Q_{rot}} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F(K'')}{k_b \cdot T}}$$

où, $h \cdot c \cdot F(K'')$ représente l'énergie du niveau rotationnel considéré, $N(v'')$ est la population du niveau vibrationnel et Q_{rot} la fonction de partition de rotation. En reprenant l'équation (II.1.5) et en l'adaptant à la transition étudiée tout en négligeant le léger changement de fréquence (ν), on trouve :

$$I_F(v', v''; K', K'') = C_2 \cdot B_{12} \cdot \Phi_F \cdot N(v'', K'')$$

$$I_F(v', v''; K', K'') = C_2 \cdot B_{12} \cdot \Phi_F \cdot N(v'') \cdot \frac{(2K'' + 1)}{Q_{rot}} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F(K'')}{k_b \cdot T}}$$

Or, pour des transitions dans les mêmes états vibroniques, $R_e^{2(2,1)}$, $q(v', v'')$ et g_e sont constants (indépendants de K'') donc :

$$I_F(K', K'') = C_2 \cdot \Phi_F \cdot C_3 \cdot \frac{S(K', K'')}{2K'' + 1} N(v'', K'')$$

$$I_F(K', K'') = C_2 \cdot \Phi_F \cdot C_3 \cdot \frac{S(K', K'')}{2K'' + 1} \cdot N(v'') \cdot \frac{(2K'' + 1)}{Q_{rot}} \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F(K'')}{k_b \cdot T}}$$

$$\text{avec, } C_3 = \frac{C_1 \cdot R_e^{2(2,1)} \cdot q(v', v'')}{g_e}$$

En regroupant toutes les constantes et en considérant que la population vibrationnelle ($N(v'')$) et le rendement quantique de fluorescence (Φ_F) sont constants, on aboutit à :

$$I_F(K', K'') = D \cdot S(K', K'') \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F(K'')}{k_b \cdot T}}$$

$$\ln\left(\frac{I_F(K', K'')}{S(K', K'')}\right) = \ln(D) - \frac{h \cdot c \cdot F(K'')}{k_b \cdot T} \quad (\text{II.1.6})$$

Cette expression a nécessité certains développements pour lesquels nous rappelons les hypothèses émises :

- ✓ Approximation de Born-Oppenheimer,
- ✓ Utilisation du principe de Franck-Condon,
- ✓ Distribution de Boltzmann sur les niveaux de vibration et de rotation,
- ✓ Désexcitation s'effectuant uniquement de façon radiative.

Avant de commenter ce résultat, nous allons développer quelques avantages de l'utilisation du régime saturé.

Régime saturé

Dans ce cas, l'intensité du laser devient telle que l'on peut inclure une quatrième équation prenant en compte l'émission stimulée :



La population de molécules dans un état excité devenant importante, on ne peut donc plus considérer que $[X^*] \ll [X]$. On doit prendre en compte le fait que la population totale de l'espèce X est fortement diminuée par la part de molécules dans l'état excité et qu'elle a dorénavant pour expression $[X] = [X'] - [X^*]$ où $[X']$ est la population totale de l'espèce, avant que le laser ne perturbe le système et où X, X^* sont les populations de molécules dans un état non excité et excité en cours d'expérience. En reportant cette nouvelle équation dans le système, on trouve :

$$\frac{d[X^*]}{dt} = k_1 \cdot [X] - (k_2 + k_c + k_4) \cdot [X^*] = 0 \quad \text{avec} \quad [X] = [X'] - [X^*]$$

$$[X^*] = \frac{B_{12} \cdot \rho}{A_{21} + k_3 \cdot [Q] + \rho \cdot (B_{21} + B_{12})} \cdot [X']$$

La transition étant saturée, on peut considérer que $A_{21} + k_3 \cdot [Q] \ll \rho \cdot (B_{21} + B_{12})$. Ainsi :

$$[X^*] = \frac{B_{12}}{(B_{21} + B_{12})} \cdot [X'] = \frac{g'_{(K')}}{g'_{(K')} + g''_{(K'')}} \cdot [X'] \quad \text{avec } g \text{ les dégénérescences rotationnelles}$$

Alors, l'intensité d'émission ($J \cdot s^{-1}$) peut être définie par :

$$I_{\text{émission}} = N^* \cdot h \cdot \nu \cdot A_{21} = V \cdot [X^*] \cdot h \cdot \nu \cdot A_{21}$$

$$I_{\text{émission}} = V \cdot h \cdot \nu \cdot \frac{B_{12}}{(B_{21} + B_{12})} \cdot [X'] \cdot A_{21} = V \cdot h \cdot \nu \cdot \frac{g'_{(K')}}{g'_{(K')} + g''_{(K'')}} \cdot [X'] \cdot A_{21}$$

Le coefficient d'émission spontanée pour une transition d'un état rovibrationnel (v', K') à (v'', K'') , d'un état électronique 2 à 1 peut être exprimé par :

$$A_{21} = \frac{C_1 \cdot R_e^2(1,2) \cdot q(v'', v') \cdot S(K'', K')}{g_2(K')}$$

En reprenant le même type d'analyse que pour le cas non saturé, on aboutit à une expression de la forme :

$$I_{F(K', K'')} = \frac{C_2 \cdot N(v'')}{Q_{rot}} \cdot \frac{g''(K'')}{g'(K') + g''(K'')} \cdot S(K', K'') \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F(K'')}{k_b \cdot T}}$$

$$I_{F(K', K'')} = D \cdot \frac{g''(K'')}{g'(K') + g''(K'')} \cdot S(K', K'') \cdot e^{-\frac{h \cdot c \cdot F(K'')}{k_b \cdot T}}, \text{ avec la constante } D = \frac{C_2 \cdot N(v'')}{Q_{rot}}$$

Nous allons maintenant procéder à une analyse plus détaillée des deux régimes, afin de déterminer lequel semble préférable pour réaliser une étude de caractérisation en température. Il est important de préciser que la principale source d'erreur du développement présenté ci-dessus, découle du fait que pour certains systèmes, les moments électroniques de transition et les facteurs de Franck-Condon peuvent être fortement dépendants du niveau rotationnel. Dans ce cas, les simplifications faites ici ne sont plus valables, on doit passer par des calculs plus complets et ainsi définir précisément les coefficients d'Einstein. De plus, d'autres phénomènes, comme la prédissociation, ou la relaxation rotationnelle sur le niveau excité (RET), peuvent induire des erreurs sur la distribution de population et la mesure de température par LIF [31].

Le régime saturé possède plusieurs avantages que l'on peut rapidement décrire comme suit :

- ✓ Les fluctuations d'intensité du signal du laser sonde n'influent pas sur l'intensité du signal de fluorescence.
- ✓ Le niveau du signal de fluorescence étant important, on travaille généralement avec un meilleur rapport signal sur bruit.
- ✓ Travailler en mode saturé permet généralement de réduire l'influence de la désexcitation collisionnelle (quenching) sur la fluorescence induite. En effet, dans le modèle ci-dessus, on a pu éliminer le terme de rendement de fluorescence (Φ_F), considérant que $A_{21} + k_3 \cdot [Q] \ll \rho \cdot (B_{21} + B_{12})$

Toutes ces considérations en font un régime très intéressant dans les cas où la désexcitation par un partenaire collisionnel s'avère réellement gênante (c.à.d. à haute pression).

Cependant, le travail en régime saturé pose aussi de réels problèmes comme la possibilité de générer de la chimie induite par laser, de l'ionisation, ...etc. de part la forte intensité des faisceaux sondes. Le second point négatif est l'élargissement du pied des bandes avec l'augmentation d'intensité du faisceau sonde, qui peut induire des difficultés de traitement et d'analyse des spectres si les raies ne sont pas bien séparées. Dans notre cas, il a donc été décidé de travailler en régime non saturé afin

d'éviter ces inconvénients majeurs. De manière générale, à basse pression, il est souvent intéressant de réaliser l'étude spectroscopique en régime linéaire non saturé, puisque le « quenching » n'est plus un problème ($[Q]$ faible). Néanmoins, il convient de prendre quelques précautions concernant certains paramètres. En effet, il est primordial que l'on puisse considérer le rendement de fluorescence comme constant, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de changement significatif de la fluorescence suivant le niveau rotationnel K' sondé. Un pareil phénomène provient généralement d'une dépendance en K' de la constante de « quenching » (k_3) et/ou du coefficient d'émission spontanée (A_{21}).

Or, d'après les travaux de Jackson [49], la constante de « quenching » et le temps de vie de fluorescence ($\tau = 1/A_{21}$) de l'état $B^2\Sigma^+$ du radical CN ne montrent aucune variation suivant le niveau rotationnel K' . Il reste à vérifier si cet effet reste limité à haute température où le nombre d'états rotationnels peuplés augmente. Cet inconvénient peut être fortement réduit en utilisant une courte porte d'intégration qui limite l'importance de la relaxation collisionnelle sur le signal. On peut également utiliser une gamme spectrale de détection (filtre interférentiel devant le PM) suffisamment grande pour recueillir la fluorescence issue de transitions vers un maximum de niveaux rotationnels d'un niveau vibrationnel donné.

II.1.5.2.2. Détermination de la température vibrationnelle

On peut déterminer la température vibrationnelle à partir d'un spectre de fluorescence en suivant la même procédure que pour la température rotationnelle.

En considérant l'équation (II.1.4), le coefficient d'Einstein d'émission A_{21} peut s'écrire sous la forme

$$A_{21} = \frac{64\pi^4\gamma^3}{3h} |R^{21}|^2$$

où R^{21} est la matrice des moments de la transition électronique qui est représenté par

$$R^{21} = \overline{R_e} \int \psi'_v * \psi''_v dr$$

ψ'_v et ψ''_v sont respectivement les fonctions d'onde vibrationnelles, $\overline{R_e}$ est ici la moyenne du moment de transition électronique R_e qui, dans l'approximation de Franck-Condon, ne varie pas considérablement en fonction de la distance internucléaire r . De cette approximation on peut réécrire l'équation de l'intensité émise par chaque raie [11]:

$$I_{em}^{v'v''} = \frac{64\pi^4 c \gamma^4}{3} N_{v'} \overline{R_e}^2 \left[\int \psi'_v * \psi''_v dr \right]^2 \quad (II.1.7)$$

où $N_{v'}$ est la population du niveau émetteur. Dans le cas où les fonctions d'onde vibrationnelles sont normalisées, on peut sommer les intégrales sur tous les nombres quantiques vibrationnels v'' et ceci donnera :

$$\sum_{v''} \left[\int \psi'_v * \psi''_v \, dr \right]^2 = 1 \quad (\text{II.1.8})$$

En combinant alors les deux équations (II.1.7) et (II.1.8), pour obtenir la relation :

$$\sum_{v''} \frac{I_{em}^{v'v''}}{\gamma^4} = C_1 N_{v'}$$

avec la constante $C_1 = \frac{64\pi^4 c}{3} \overline{R_e}^2$. Or, dans l'approximation d'un ETL on peut appliquer la distribution de Boltzmann sur tous les niveaux vibrationnels v' ce qui donnera la formule :

$$\sum_{v''} \frac{I_{em}^{v'v''}}{\gamma^4} = C_2 e^{-\frac{G'(v')hc}{k_B T_{vib}}}$$

Ainsi en pratique, des deux bandes vibrationnelles qui apparaissent sur nos spectres à hautes températures (la bande « froide » et une bande « chaude »), on pourrait tirer un tracé de Boltzmann à deux points à partir de l'équation II.1.9 pour extraire la valeur de T_{vib} .

$$\ln \left(\sum_{v''} \frac{I_{em}^{v'v''}}{\gamma^4} \right) = C_3 - \frac{G'(v')hc}{k_B T_{vib}} \quad (\text{II.1.9})$$

Malheureusement il s'avère qu'expérimentalement, les raies spectrales appartenant aux bandes observées n'ont pu être séparées en raison de la résolution spectrale du laser utilisé. Ce traitement pour extraire la température vibrationnelle du gaz n'a donc pu être réalisé. Cependant, comme c'est expliqué plus tard, ces raies étaient exclues lors de la détermination de la température rotationnelle à l'aide d'un traitement informatique.

Quelques spectres LIF utilisés pour déterminer la température rotationnelle dans l'axe de l'écoulement, sont présentés sur la Figure II.1.19. Les flèches indiquent la croissance de la bande chaude en fonction de la température correspondant à la transition $v'' = 1 \rightarrow v' = 1$. Ces spectres ont été enregistrés avec un débit de gaz porteur de 15 slm d'argon. Aucun traitement n'a été effectué sur ces spectres, excepté une normalisation par rapport au niveau de sensibilité du signal PM par le « boxcar integrator » et par le maximum de chaque spectre.

Les paramètres utilisés pour l'acquisition des spectres et le déplacement en longueur d'onde du laser sonde sont : un délai de 30 μs entre le laser de photolyse et le laser sonde, une résolution de ~ 8 pm et une vitesse de balayage de 4 pm.s⁻¹ à 10 Hz, ce qui implique 2,5 tirs.pm⁻¹. Chaque spectre résulte d'une moyenne effectuée sur 10-15 passages. Tous les spectres ont bien sûr été enregistrés en utilisant le même réglage de la tension du photomultiplicateur (1-1,5 kV) assurant un gain constant.

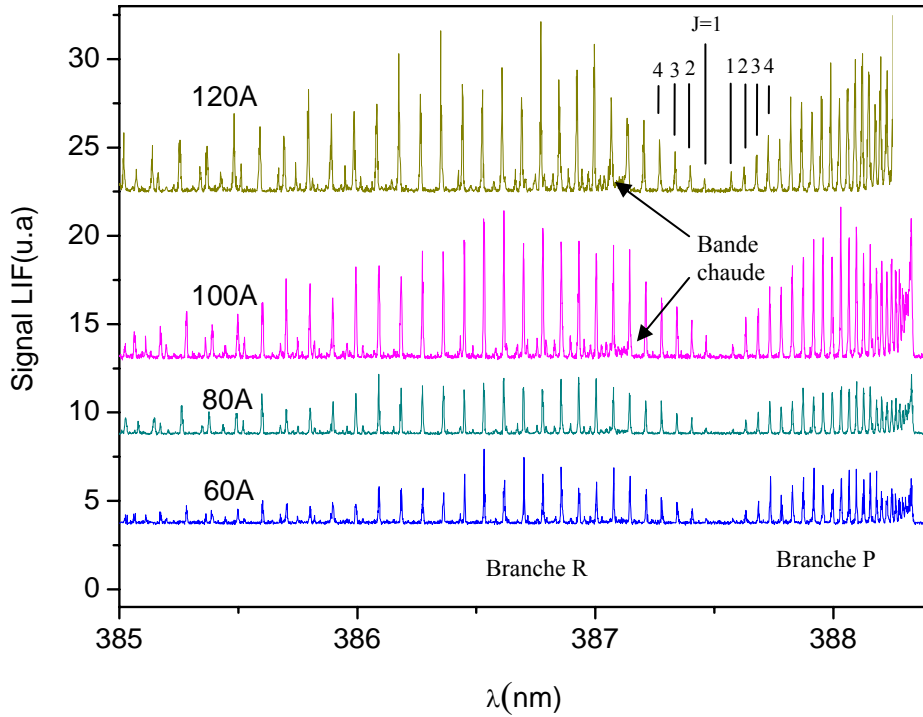


Figure II.1.19 Spectres LIF de la transition $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ du radical CN obtenus à plusieurs températures (différents courants de chauffage). La tête de bande du spectre mesuré à 120 A n'a pu être correctement enregistré.

En dépit d'une résolution modérée, on parvient à séparer un grand nombre de raies avec un bon rapport signal sur bruit. Le spectre LIF est affecté de plusieurs effets dont les contributions respectives sont discutées ci-dessous :

Effet Doppler

L'effet Doppler conduit à un élargissement des raies qui devient significatif à hautes températures :

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{2RT}{Mc^2}}$$

avec ν_0 la fréquence de la raie choisie.

La valeur de la résolution spectrale du laser est donnée à partir de la largeur à mi-hauteur (*FWHM*) :

$$\frac{\Delta\nu_{spec}}{\nu_0} \approx \frac{FWHM}{\nu_0}$$

Ainsi en s'accordant sur une raie isolée à $\nu_0 = 386,082 \text{ nm}$ et à une température maximale de 1120 K, les valeurs de l'élargissement Doppler et de la largeur spectrale sont :

$$\frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} = 2,821.10^{-6}$$

$$\frac{\Delta\nu_{spec}}{\nu_0} = 1,979.10^{-5}$$

Donc à cette gamme de température l'élargissement Doppler reste largement inférieur à la largeur spectrale. Néanmoins, à haute température d'autres effets peuvent influencer nos résultats. Une hausse de la température a pour effet de baisser le rendement quantique de fluorescence Φ_F et la durée de vie des états excités en faveur des processus non radiatifs qui sont directement liés à l'agitation thermique.

Processus non radiatifs

La fluorescence est toujours précédée par une absorption qui se déroule à des échelles de temps très courts (de l'ordre de la femtoseconde) et donc peu gênée par d'autres types de transition (principe de Franck-Condon).

La désexcitation, quant à elle, est directement liée à d'autres phénomènes, de nature radiatifs ou non, qui peuvent entrer en compétition surtout à haute température. Concernant les phénomènes radiatifs secondaires (phosphorescence, fluorescence retardée, transition Triplet-Triplet), la technique LIF peut s'en affranchir car c'est une technique très sélective. En ce qui concerne les processus non radiatifs on peut en citer quelques exemples :

Conversion Interne (CI)

C'est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin. Ceci est souvent suivi par une relaxation vibrationnelle vers le niveau le plus bas. L'excès de l'énergie vibrationnelle peut être transféré aux autres molécules par collision.

Croisement (Passage) InterSystème (CIS)

C'est une transition non radiative entre deux niveaux vibrationnels appartenant à des états électroniques de multiplicité différente favorisée généralement par un couplage spin-orbit, la présence, par exemple, d'espèces lourdes comme *I* peut augmenter le couplage spin-orbit et donc le CIS.

A hautes températures, les collisions avec les molécules du gaz porteur favorisent le CIS et aussi la relaxation vibrationnelle vers les niveaux plus bas.

Nous allons maintenant utiliser l'équation (II.1.6) pour établir ce que l'on nomme un « tracé de Boltzmann » qui représente le logarithme du rapport entre l'intensité de fluorescence et le facteur de Hönl-London en fonction de l'énergie rotationnelle. On peut considérer l'intensité de fluorescence comme proportionnelle à l'intensité du signal (~aire intégrée sur chaque raie du spectre). On obtient une droite dont l'inverse de la pente donne directement accès à une estimation de la température rotationnelle.

$$\ln \left(\frac{I_F(K', K'')}{S(K', K'')} \right) = \ln(D) - \frac{h.c.F(K'')}{k_B.T} \quad (\text{II.1.10})$$

L'exposant prime référence le niveau électronique supérieur (émetteur) tandis que la notation en seconde est utilisée pour le niveau inférieur. Le facteur de Hönl-London représente la partie rotationnelle du terme de probabilité de transition électronique « force d'oscillateur ». Dans le cas du radical CN, on peut le déterminer grâce à [11] :

$$\begin{aligned} S(R)_{K', K''} &= (K'' + 1) - \frac{1}{4(K'' + 1)} \\ S(P)_{K', K''} &= K'' - \frac{1}{4 K''} \end{aligned} \quad (\text{II.1.11})$$

En ce qui concerne le terme rotationnel $F(K'')$ qui correspond à l'énergie rotationnelle du niveau inférieur K'' , il est calculé par la formule suivante (cf. la section II.1.2.3) :

$$\begin{aligned} F_1 \left(K, \frac{1}{2} \right) &= B_v K(K + 1) - D_v K^2(K + 1)^2 + H_v K^3(K + 1)^3 - \frac{K}{2} (\gamma - \gamma_D K(K + 1)) \\ F_2 \left(K, \frac{-1}{2} \right) &= B_v K(K + 1) - D_v K^2(K + 1)^2 + H_v K^3(K + 1)^3 - \frac{K + 1}{2} (\gamma - \gamma_D K(K + 1)) \end{aligned} \quad (\text{II.1.12})$$

L'écart entre les raies de structure fine pour les branches R et P peut être déterminé par les relations suivantes (en cm^{-1}) :

$$\begin{aligned} \Delta \nu_{12}(P) &= P_1 - P_2 = (\gamma' - \gamma'')K - \frac{1}{2}(\gamma' + \gamma'') \\ \Delta \nu_{12}(R) &= R_1 - R_2 = (\gamma' - \gamma'')K - \frac{1}{2}(3\gamma' + \gamma'') \end{aligned}$$

On peut remarquer que les écarts seront d'autant plus importants que les niveaux rotationnels sont élevés. Ainsi, en utilisant les valeurs de Colket [50] pour les constantes de « splitting » ($\gamma' = 0.015 \text{ cm}^{-1}$ et $\gamma'' = 0.007 \text{ cm}^{-1}$) et en prenant K égal à 30 (le cas limite accessible dans nos expériences à haute température pour chaque branche R et P), on trouve alors :

$$\begin{aligned} \Delta \nu_{12}(P) &= 0.229 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta \nu_{12}(R) &= 0.259 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Bien que le laser sonde utilisé durant nos expériences ait une résolution moyennement bonne ($\sim 0.513 \text{ cm}^{-1}$), nous avons pu résoudre partiellement la structure fine de quelques transitions de chaque branches P ou R de nos spectres, information nécessaire pour le traitement qui vient.

II.1.5.2.3. Tracé de Boltzmann

Un programme Fortran a été développé pour calculer, à partir des données spectroscopiques mentionnées dans la section II.1.2.3. Les paramètres nécessaires à l'extraction de la température rotationnelle des spectres d'après les équations II.1.11 et II.1.12, notamment la constante de Hönl-London et la fréquence des transitions des branches *P* et *R*.

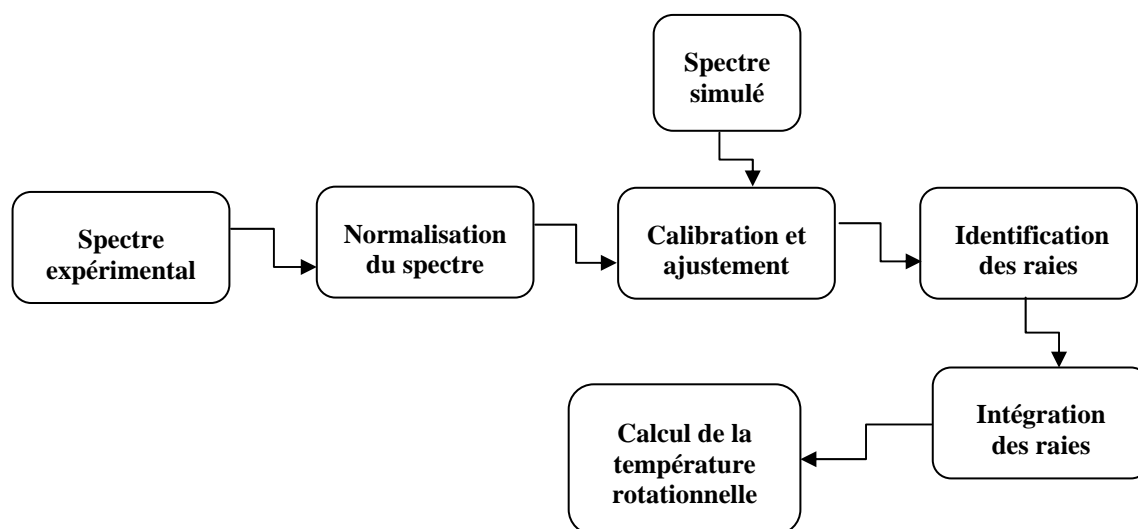


Figure II.1.20 Schéma descriptif des principales étapes de l'extraction de la température rotationnelle de l'écoulement

La procédure de détermination de la température rotationnelle de l'écoulement à partir d'un spectre expérimental passe, comme le montre la Figure II.1.20, par plusieurs étapes réalisées à l'aide d'un programme Labview.

Le spectre expérimental subit en premier lieu une **normalisation** de toutes les raies par rapport à leur maximum. Vient ensuite une étape de **calibration et d'ajustement** qui consiste à calibrer le spectre expérimental en longueur d'onde sur la base du spectre théorique simulé à l'aide du programme Lifbase. Le spectre théorique est construit avec les mêmes paramètres que pour l'expérience, c'est-à-dire en utilisant un profil de Voigt, une résolution de $\sim 0.513 \text{ cm}^{-1}$, une détection résolue en temps avec une porte d'intégration de 150 ns, une fenêtre spectrale de collecte du signal entre 415 et 425 nm, une pression de $\sim 4 \text{ mbar}$ et un régime LIF dans la zone linéaire (non saturé). Une fois le spectre ajusté à l'aide d'une correction polynomiale, on procède à l'**identification** de chaque raie des deux branches *P* et *R*, en déterminant son nombre rotationnel *K*, sa longueur d'onde et enfin à l'**intégration** de la surface qu'elle couvre. Cette procédure s'achève avec un ajustement linéaire pour déterminer la température rotationnelle.

Un exemple de tracé de Boltzmann est illustré par la Figure II.1.22. Les données ayant permis le tracé de cette courbe, correspondent, comme le montre la Figure II.1.21, à un spectre de fluorescence du radical CN à la température de 483K. Le bon accord entre spectre observé et spectre simulé (Figure II.1.21) valide la procédure appliquée pour extraire la température rotationnelle de l'écoulement gazeux.

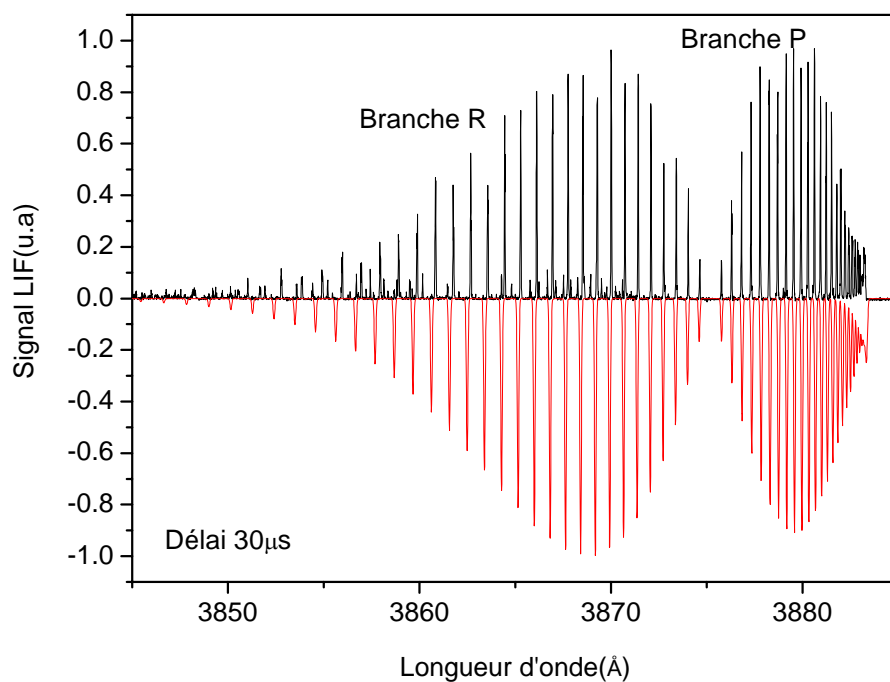


Figure II.1.21 Spectre LIF expérimental (en noir) de CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) à $483K \pm 10K$ dans l'Ar (15 slm) et comparaison avec un spectre simulé (en rouge) généré à la température de 483K par le logiciel LIFBASE

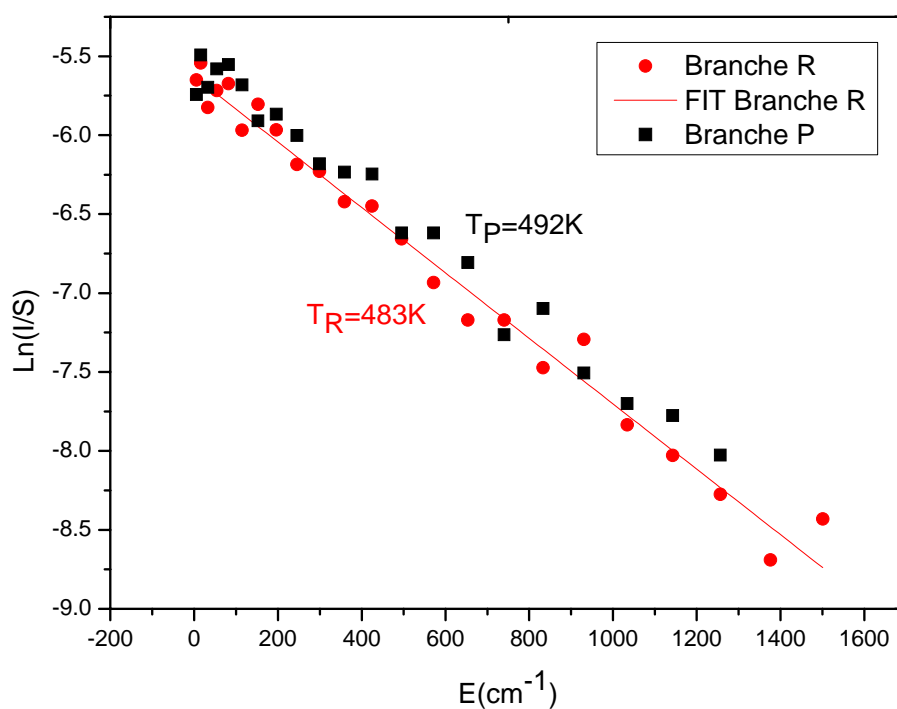


Figure II.1.22 Courbe de Boltzmann issue de la population rotationnelle du radical CN extrait du spectre de la Figure II.1.21. La droite correspond à l'ajustement linéaire de la branche R effectué à partir des points expérimentaux.

Le traitement de la plupart des spectres obtenus produit une base de données qui associe courant de chauffe, nature du gaz porteur et température de l'écoulement (cf. Tableau II.1.3) :

Courant (A)	Gaz porteur (15 slm)	Température (K)
0	Ar	298
20	N ₂	420
20	Ar	493
30	N ₂	481
30	Ar	524
40	N ₂	611.5
40	Ar	618
50	Ar	707
55	Ar	670
60	Ar	760
65	Ar	765
70	Ar	910
80	Ar	951
100	Ar	1088
120	Ar	1093
130	Ar	1096
140	Ar	1116

Tableau II.1.3 Résumé du traitement des spectres pour l'obtention de la température rotationnelle

II.1.6. Relaxation vibrationnelle du radical CN

II.1.6.1. Introduction

Comme le montre la Figure II.1.23, on observe sur les spectres enregistrés la croissance de bandes chaudes avec la température. Elles correspondent à des transitions qui connectent l'état vibrationnel supérieur $v'' = 1$ à l'état vibrationnel inférieur $v'' = 0$ de la molécule CN. La population initiale de l'état $v'' = 1$ provient de la conjugaison de l'effet de la haute température et de la production de molécules dans un état hors ETL lors de la photolyse d'ICN. Des études précédentes ont décrit l'organisation des états vibrationnels après la photolyse de ICN (précurseur du radical CN) et ont mis en évidence l'existence de niveaux vibrationnels peuplés par l'effet thermique du laser de photolyse à 266 nm (55mJ) [36-41]. La dynamique de relaxation radiative et non radiative (processus collisionnel) du radical CN en phase gazeuse a également été étudiée [51-53]. La faible intensité de la bande chaude du spectre LIF simulé à la température de 1116 K comparée au spectre mesuré suggère qu'une fraction significative du radical CN est vibrationnellement chaud.

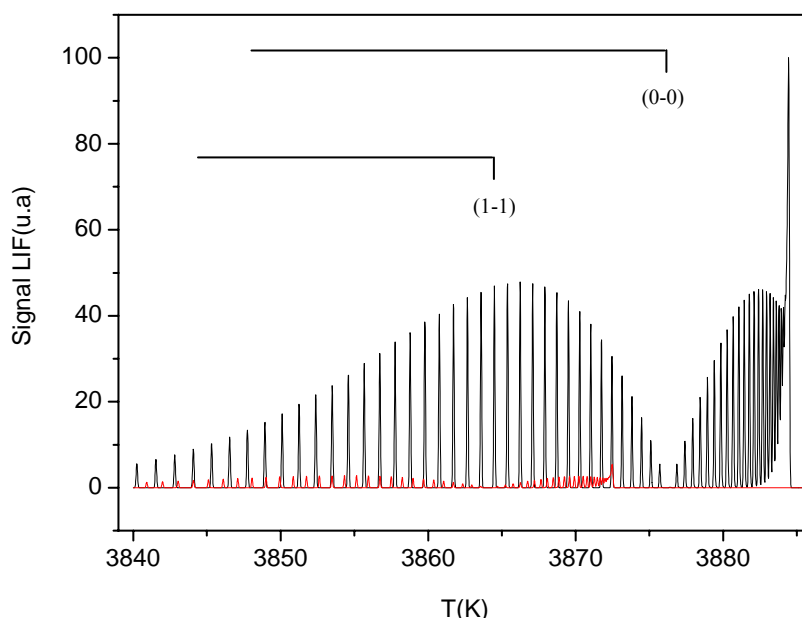


Figure II.1.23 Spectres LIF théoriques de CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) à 1116 K générés par le logiciel LIFBASE. En noir le spectre de la transition $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ et en rouge celui de la transition $v' = 1 \rightarrow v'' = 1$

On va essayer dans un premier temps d'évaluer, par un simple calcul, le pourcentage de la population existante sur le niveau $v'' = 1$ par rapport au niveau fondamental. Considérons les deux états vibrationnels $v'' = 0$ et $v'' = 1$ de l'état électronique fondamental $X^2\Sigma^+$ du radical CN, les populations de ces deux niveaux suivent une distribution de Boltzmann tels que :

$$N_0 = g_0 e^{-\frac{E_0}{RT_{vib}}}$$

$$N_1 = g_1 e^{-\frac{E_1}{RT_{vib}}}$$

avec g_0 et g_1 les dégénérescences des deux niveaux vibrationnels respectivement $v'' = 0$ et $v'' = 1$, alors que E_0, E_1 sont leurs niveaux énergétiques exprimés en J.mol^{-1} .

Si on veut estimer le pourcentage de la population N_1 par rapport à celle N_0 et en supposant que les deux états ont la même dégénérescence $g_0 = g_1 = 2S+1$ pour l'état Σ (S est le facteur de Hönl-London), on aura :

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{E_1 - E_0}{RT_{vib}}}$$

On peut calculer la différence des énergies vibrationnelles des deux niveaux en considérant l'équation (II.1.1) et en supposant que les constantes d'anharmonicité ont une influence faible sur ce calcul approché :

$$G(v) \approx \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

D'où la différence

$$\Delta G(v) = G(1) - G(0) = \omega_e$$

Pour l'état $X^2\Sigma^+$, $\omega_e = 2068.59 \text{ cm}^{-1} = 24.62 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Tout calcul fait, et à une température vibrationnelle limite de 1500 K, on obtient

$$\frac{N_1}{N_0} = 14\%$$

On peut donc considérer qu'il y a une population thermique importante dans l'état vibrationnel $v'' = 1$. A cette observation, s'ajoute l'effet du laser photolyse qui nous sert à produire le radical CN, en effet, la haute énergie utilisée ($\sim 55 \text{ mJ}$) peut créer une population importante sur les états supérieures à l'état $v'' = 0$ de l'état fondamental. Ceci nous a motivé pour étudier ce processus et déterminer les temps caractéristiques de relaxation. La relaxation vibrationnelle du radical CN pourrait en effet introduire un terme source qui viendrait contrebalancer la disparition du radical par réaction et fausser ainsi la mesure de la constante réactionnelle. Dans ce qui suit on se propose de déterminer d'une façon semi classique un temps caractéristique de la relaxation vibrationnelle du radical CN par le biais d'un modèle collisionnel. On commencera par une exposition générale des outils théoriques régissant ces calculs, suivra une discussion des résultats obtenus.

II.1.6.2. Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire cherche l'état d'équilibre global par minimisation de l'énergie potentielle de l'ensemble du système étudié. La minimisation de l'énergie, par une méthode de gradient, permet de calculer l'organisation la plus stable.

La modélisation moléculaire considère que les atomes sont décrits par une masse, essentiellement la masse du noyau atomique, et sont soumis à des forces d'interaction avec les autres atomes qui résultent essentiellement de la composante électronique des atomes. Donc chaque atome est représenté par une masse ponctuelle soumise à des forces d'interaction résultant des autres atomes voisins. Ces interactions correspondent à des forces qui sont soit dirigées suivant des directions précises, par exemple les liaisons covalentes, soit sans orientation préférentielle, telles que les liaisons ionique ou

métallique. La liaison covalente est le principal type de force dirigée. Un atome peut également être soumis à différents types de champs de force. Ainsi dans une molécule, en plus des liaisons covalentes, les atomes sont soumis à des interactions intermoléculaires avec les atomes auxquels ils ne sont pas liés chimiquement, ce sont les interactions de van der Waals ou éventuellement les interactions électrostatiques. Chacune de ces liaisons, ou de ces interactions, sont des interactions de paires, entre deux atomes, décrites par une force qui dérive d'un potentiel. Par définition, un champ de force est constitué par l'ensemble de tous les potentiels d'interaction interatomique agissant dans le système. Il est ainsi possible de décrire les liaisons qui règnent entre les molécules d'un même milieu en attribuant à chacune de ces interactions interatomiques une énergie potentielle.

Il existe plusieurs types de modélisations moléculaires qui permettent de prédire des comportements, de plus en plus complexes, des molécules dans une phase en tenant compte de ses paramètres physiques :

- ✓ La mécanique moléculaire calcule l'état le plus stable au zéro absolu. Ce calcul de minimisation de l'énergie potentielle ne fait pas intervenir l'énergie cinétique, donc la température. Des méthodes de gradient sont utilisées pour minimiser cette énergie.
- ✓ La dynamique moléculaire résout les équations de la dynamique de Newton au cours du temps. Elle permet de prévoir l'état le plus stable, ainsi que les cinétiques, à température imposée et sous l'action de contraintes externes, imposées par la thermodynamique.
- ✓ La méthode de Monte-Carlo est une méthode d'échantillonnage statistique qui permet de prédire l'état d'équilibre à des conditions thermodynamiques imposées.

II.1.6.3. Les interactions intermoléculaires

En phase gazeuse, et loin de la supposition du gaz parfait, les molécules réelles ne sont pas sans interférer les unes avec les autres. Cela est d'autant plus évident que ces molécules portent des moments dipolaires, sans forcément porter des charges électriques. Si la distance entre noyaux atomiques diminue, les forces répulsives résultent, dans un premier temps, des forces de répulsion électronique (principe d'exclusion de Pauli) puis des répulsions nucléaires. Ces forces peuvent être prédites par des calculs de mécanique quantique.

Les atomes constituant les molécules sont soumis à des liaisons moléculaires covalentes et des interactions intermoléculaires. Les forces dérivant de potentiels harmoniques sont indépendantes de la déformation des liaisons lorsque les atomes s'écartent de leur position d'équilibre en particulier sous l'effet de l'énergie cinétique. Ces déformations sont décrites par des constantes harmoniques dépendant également de la nature et de la valence des atomes.

Les potentiels de van der Waals sont les potentiels intermoléculaires qui agissent entre atomes non directement liés car n'appartenant pas à la même molécule ou parce qu'ils sont trop éloignés sur la même molécule pour être impliqués dans une liaison covalente. Le modèle le plus classique est le modèle de Lennard-Jones (6-12). Des potentiels plus complexes et plus réalistes, tels que le potentiel de Morse, induisent une dissymétrie entre la traction et la compression des liaisons ou des angles, ou aussi le potentiel de Buckingham qui vient comme intermédiaire entre le potentiel de Morse et celui de Lennard-Jones.

Potentiel de Lennard-Jones 6-12

Dans l'interaction entre deux atomes A et B, on peut considérer deux forces distinctes. La première, s'exerçant à longue distance, est une force attractive dite de van der Waals (ou encore force de dispersion). En revanche, à courte distance, ce sont les forces répulsives qui dominent, résultat d'un recouvrement des orbitales électroniques d'après le principe d'exclusion de Pauli. En 1931, Lennard-Jones [54] proposa une expression mathématique simple pour décrire ce comportement, donnant le potentiel électronique du système en fonction de la distance séparant les deux atomes. Ce potentiel était étudié dans la littérature par plusieurs méthodes de calcul de dynamique moléculaires pour plusieurs molécules simples et espèces chimiques plus complexes [55, 56]. Sans trop entrer dans le détail et l'origine de ce potentiel, si r est la distance entre les deux espèces A et B, le terme de l'énergie potentielle attractive E_{attr} est de la forme :

$$E_{\text{attr}} = -\frac{1}{r^6}$$

Le terme de l'énergie répulsive $E_{\text{rép}}$ est de la forme :

$$E_{\text{rép}} = \frac{1}{r^{12}}$$

La résultante est un potentiel qui peut s'écrire sous la forme :

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

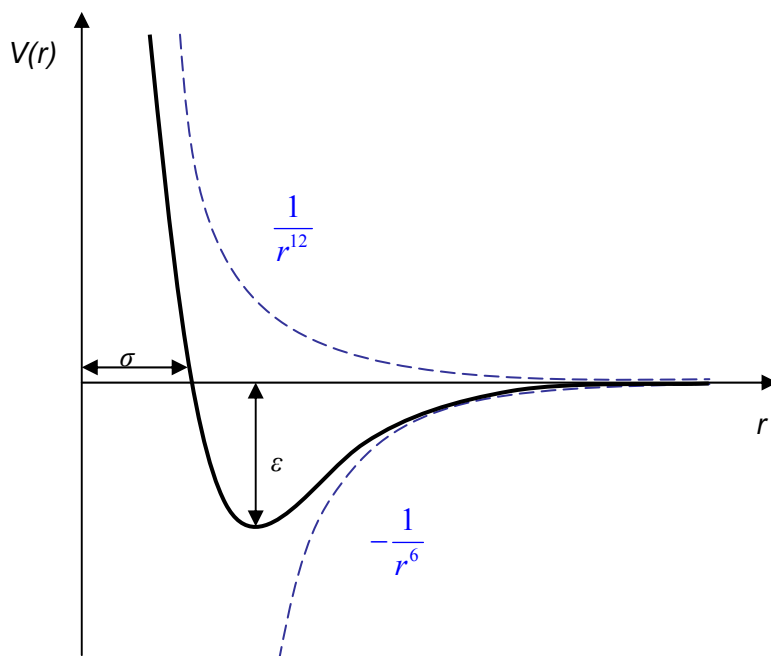


Figure II.1.24 Interactions de van der Waals décrit par un potentiel de LENNARD-JONES

Le diamètre σ_{ij} (qui correspond à une valeur de $V(r)$ nulle) et le paramètre énergétique ε_{ij} (qui représente la profondeur du puits du potentiel) s'obtiennent à partir de ceux des corps purs par des règles de mélange classiques applicables pour pratiquement tous les potentiels. La règle de Lorentz-Berthelot propose une loi de mélange quadratique pour le paramètre énergétique (règle de Berthelot) et une loi de mélange arithmétique pour le paramètre géométrique (loi de Lorentz) :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{jj} + \sigma_{ii}}{2}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}$$

Les paramètres σ_{ii} , σ_{jj} , ε_{ii} et ε_{jj} sont les paramètres énergétiques du potentiel Lennard-Jones d'interaction entre deux espèces identiques. D'autres règles de mélanges plus complexes existent mais c'est la règle de Lorentz-Berthelot qui reste la plus utilisée, présentant l'avantage d'être simple et fournissant des résultats satisfaisants.

Potentiel de Buckingham

$$V(r) = \alpha \exp\left(\frac{r}{r_e}\right) - \frac{\beta}{r^6}$$

C'est un potentiel très dissymétrique faiblement attractif et dont la répulsion est moins forte que celle du potentiel de Lennard-Jones. La valeur des paramètres dépend de la nature des atomes qui interagissent.

Potentiel de Morse

Dans l'approximation d'un oscillateur harmonique, l'interaction entre deux atomes est modélisée par un potentiel sous la forme :

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2$$

k est une constante en ($\text{kcal.mol}^{-1}.\text{\AA}^{-2}$), r_e est la longueur de la liaison à l'équilibre, r est la distance interatomique, exprimés en \AA .

Le potentiel de Morse, est un modèle pratique d'énergie potentielle pour une molécule diatomique. C'est une meilleure approximation pour la structure vibrationnelle de la molécule que celle de l'oscillateur harmonique quantique car il comprend de manière explicite les effets d'une rupture de liaison, comme par exemple l'existence des états non liés. Il prend aussi en compte l'anharmonicité des liaisons réelles et la probabilité non nulle de transition pour les états harmoniques.

$$V(r) = D_e(1 - \exp(-\alpha(r - r_e)))^2 + V(r_e)$$

D_e est la profondeur du puits (définie comme l'énergie de dissociation diatomique en kcal.mol^{-1}) et α en \AA^{-1} , contrôle la « largeur » du potentiel tel que :

$$\alpha = \left(\frac{k}{2D_e} \right)^{\frac{1}{2}}$$

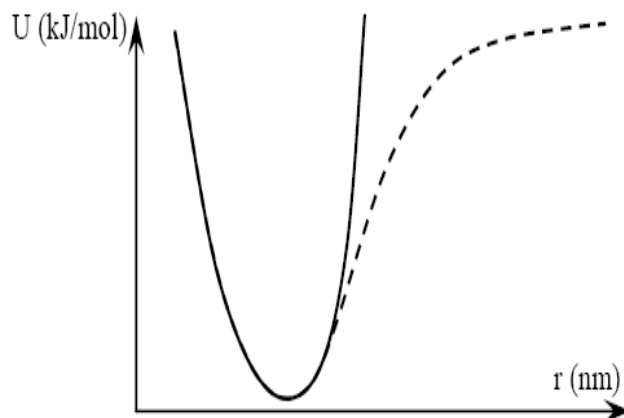


Figure II.1.25 Énergie potentielle d'une liaison en fonction de la distance interatomique pour un modèle harmonique (—) et un potentiel de Morse (---)

II.1.6.4. Théories des transitions énergétiques

La dynamique d'échange de l'énergie vibrationnelle est généralement déterminée par la structure des surfaces d'énergie potentielle (PES) des partenaires collisionnels [57-59]. Si la PES est connue, on pourra évaluer par des équations semiclassiques la probabilité de cette transition ainsi que sa section efficace et sa constante de vitesse.

Calcul des surfaces de potentiel

Si on considère un système chimique constitué de n électrons et de N noyaux. Le calcul exact d'une surface d'énergie potentielle, associée aux interactions entre les éléments du système chimique, implique une description quantique des différents paramètres de ce système. Il faut pour cela résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\Psi(R, r) = E\Psi(R, r)$$

Avec R les coordonnées des N noyaux et r les coordonnées des n électrons, et E l'énergie totale du système considéré. Le Hamiltonien \hat{H} du système est donné par la somme des termes d'énergie cinétique de chaque particule et de l'interaction coulombienne entre porteurs de charge :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN}$$

où \hat{T} représente les termes d'énergie cinétique (e pour les électrons, N pour les noyaux) et \hat{V} les termes d'interaction coulombienne entre porteurs de charge. Excepté pour des systèmes extrêmement simples, ce calcul ab-initio des surfaces de potentiel s'avère impossible, même à l'aide des supercalculateurs actuels. Une approximation simple utilisée est alors l'approximation de Born-Oppenheimer, qui permet de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. L'approximation repose sur le fait que la masse d'un électron est beaucoup plus petite que la masse d'un noyau ($m_N / m_e \approx 1836$) alors que les forces agissant sur ces particules sont de même ordre de grandeur. La fonction d'onde pourra être factorisée en :

$$\Psi(R, r) = \Psi(R) \Psi(r)$$

Et l'équation de Schrödinger devient :

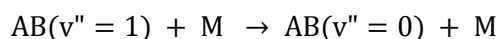
$$(\hat{H}_e + \hat{H}_N) \Psi(R, r) = (E_e + E_N) \Psi(R, r)$$

Même avec cette simplification le calcul reste difficile, c'est pourquoi des modèles semi empiriques sont développés. Ils sont fondés sur la mécanique quantique, mais ils nécessitent l'apport de données expérimentales comme les énergies de dissociation des liaisons pour optimiser certains paramètres et obtenir des résultats satisfaisants. D'autres approches plus simples basées sur des calculs qualitatifs caractérisant une collision entre deux molécules neutres sont utilisées comme le mécanisme de Landau-Teller, le mécanisme rotationnel et le mécanisme électronique non adiabatique [60], mais c'est celui de Landau-Teller qui est le plus accessible et qui donne des résultats satisfaisants dans notre gamme de température. Le mécanisme de Landau-Teller caractérisant la relaxation vibrationnelle VT (Vibrationnelle-Translationnelle) est une approche semi-empirique fondée initialement sur des résultats expérimentaux. Il est basé sur la supposition que, au cours d'une collision, l'échange vibrationnel est induit par l'énergie translationnelle (cinétique) des molécules et que l'énergie vibrationnelle échangée est convertie en énergie translationnelle. Il est présenté par plusieurs modèles dont deux développés ici :

- ✓ Le modèle de Landau-Teller
- ✓ Le modèle de Schartz-Slawsky-Herzfeld (SSH)

A- Modèle de Landau-Teller

Soit le processus collisionnel suivant :



AB est une molécule diatomique et M un gaz rare. On attribue une constante de vitesse à la transition vibrationnelle $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$ du niveau électronique fondamental $X^2\Sigma^+$, en supposant qu'on a un pourcentage non négligeable de population sur l'état $v'' = 1$, qui éventuellement peuvent contribuer à

nos spectres (bandes chaudes) par émission de la transition $v'' = 1 \rightarrow v' = 1$ (sa tête de bande correspond à $\sim 3865 \text{ \AA}$, donc sensible à la gamme d'énergie de laser sonde utilisée). Dans le modèle de Landau-Teller, la constante de vitesse est donnée par :

$$k_{10}(T) = A \exp(BT^{-\frac{1}{3}})$$

C'est une relation fondamentale pour la détermination de l'énergie vibrationnelle échangée lors d'une collision moléculaire. Pour une molécule diatomique, le temps nécessaire pour la relaxation vibrationnelle est :

$$\tau(T, P) = \frac{1}{P} \frac{k_B T}{k_{10} [1 - \exp(-\frac{\theta_v}{T})]}$$

P est la pression (Pa), T la température (K), θ_v (K) est la température caractéristique de la transition vibrationnelle $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$. Si ω_0 (rad.s^{-1}) représente l'énergie de la transition vibrationnelle, on a :

$$\theta_v = \frac{\hbar \omega_0}{k_B}$$

avec k_B est la constante de Boltzmann, et \hbar est la constante de Planck.

Suppositions du modèle (approximation semi-classique)

Ce modèle utilise plusieurs approximations :

- ✓ La constante de vitesse de relaxation dépend de la température.
- ✓ Collision colinéaire entre une molécule diatomique homonucléaire ou hétéronucléaire AB, en supposant que la masse de A et B sont proches ($\frac{m_A - m_B}{m_A + m_B} \ll 1$) (c'est le cas pour CN), avec une particule M (gaz porteur) supposée sans structure et à symétrie sphérique.
- ✓ L'interaction entre particules est décrite par une répulsion exponentielle entre M et l'atome le plus proche, soit l'atome B, ce potentiel est décrit par l'approximation de Born-Mayer [61, 62]

$$U = V_0 \exp(-\alpha R_{B-M})$$

- ✓ Ce potentiel dérive de celui de Buckingham tout en supposant que les atomes en interaction ont une faible polarisabilité et donc que le paramètre d'attraction β est négligeable.
- ✓ La collision est supposée adiabatique, ce qui autorise l'application de la théorie de perturbation adiabatique semi-classique.

Restrictions du modèle

Ce modèle ne considère pas des molécules dans des états électroniques dégénérés ni des partenaires collisionnels à grand potentiel d'attraction. La profondeur du puits de potentiel de Lennard-Jones W_0 de l'interaction AB-M est faible devant l'énergie d'agitation thermique :

$$W_0 < k_B T$$

Ce modèle n'est pas applicable à très hautes et basses températures ($300K < T < 3000K$). A haute température les collisions ne sont plus adiabatiques tandis qu'à basse température l'approximation semi-classique n'est plus valide. Les paramètres A et B de la formule de Landau Teller peuvent être déterminés à partir de l'approximation semi-empirique de Lifshitz [63] :

$$A = 5.03 \cdot 10^{-18} \theta_v^{2.66} \mu^{2.06} \quad \text{et} \quad B = -0.492 \theta_v^{0.68} \mu^{0.302}$$

avec μ la masse réduite du système

$$\mu = \frac{m_{CN} m_M}{m_{CN} + m_M}$$

B- Modèle SSH (Schartz-Slowsky-Herzfeld)

Ce problème collisionnel est résolu dans l'approximation quasi-classique. Il adopte les mêmes suppositions du modèle de Landau-Teller, auxquelles s'ajoutent quelques approximations supplémentaires.

Suppositions

- ✓ La vibration de la molécule AB est simulée par une vibration radiale de sphères représentant les deux atomes A et B, elle est modélisée par un oscillateur harmonique, et la variation de la fréquence de vibration au cours d'une collision est supposée négligeable.
- ✓ L'excitation et la désexcitation vibrationnelles sont induites seulement par le mouvement radial relatif des deux molécules AB et M (par rapport au centre de masse). Donc le problème de collision tridimensionnelle (3D) est réduit à un problème unidimensionnel (1D), et la rotation des molécules n'intervient pas dans l'échange de l'énergie.
- ✓ Le potentiel d'interaction entre particules est décrit par une répulsion exponentielle de type Born-Mayer :

$$U = V_0 \exp(-\alpha \rho)$$

$$\rho = R - \frac{r}{2}$$

où r est la distance internucléaire entre la molécule M et l'atome le plus proche, soit l'atome B, avec l'approximation :

$$\alpha x \ll 1 \quad \text{avec} \quad x = r - r_e$$

Où α est le paramètre pré-exponentiel du potentiel répulsif de Born-Mayer. L'effet des forces attractives est réduit en une accélération additionnée au mouvement du système AB-M et ceci est pris en compte en substituant l'énergie cinétique relative ε par $\varepsilon + W_0$ en moyennant sur la distribution d'énergie supposée du type Maxwell-Boltzmann. Ici, W_0 est la valeur de la profondeur du puits de potentiel de Lennard-Jones, soit $W_0 = \varepsilon_m$

Restrictions

- ✓ On suppose que les masses de A et B sont proches, tel que :

$$\frac{m_A - m_B}{m_A + m_B} \ll 1$$

- ✓ On ne considère pas des molécules dans des états électroniques dégénérés ni des partenaires collisionnels à grand potentiel d'attraction (comme l'H ou des molécules avec une liaison covalente).
- ✓ W_0 est plus petit que l'énergie d'agitation thermique

$$W_0 < k_B T$$

- ✓ La plage de température du modèle est limitée par la condition

$$P_{10}(T) < 1$$

où $P_{10}(T)$ est la probabilité de la transition vibrationnelle $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$:

$$P_{10}(T) = \frac{k_{10}(T)}{\pi R_0^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

Ici R_0 représente le rayon de collision AB-M dans le modèle des sphères dures et il est égal au paramètre σ du potentiel de Lennard-Jones. Si cette valeur n'est pas disponible, on peut considérer la valeur $R_0 = 3\text{\AA}$.

Formules et relations

La constante de vitesse est donnée par la formule :

$$k_{10}(T) = S_{st} f_{at} Z_v Z_{tr} Z$$

tel que $Z = \pi R_0^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}}$ est la fréquence de collisions par unité de densité.

$Z_v = \frac{\frac{h}{2\pi} \alpha^2}{2m_{AB} \omega_0}$ est le facteur vibrationnel représentant le couplage entre la vibration moléculaire et le mouvement translationnel de la molécule AB.

$$Z_{tr} = \frac{16 \left(\frac{\theta_{LT}}{\theta_v} \right)^2}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{e^{-z} dz}{\sinh^2 \left\{ \left(2 \frac{\sqrt{\theta_{LT}}}{\theta_v} \sqrt{T} \right) \left(\sqrt{\left(\frac{z + \theta_v}{T} \right)} - \sqrt{z} \right) \right\}}$$

est le facteur translationnel représentant la dépendance en température de la probabilité de relaxation vibrationnelle.

$\theta_{LT} = \frac{\pi^2 \mu \omega_0^2}{2 \alpha^2 k_B}$ est la température caractéristique (K) de Landau-Teller.

$\theta_v = \frac{\frac{h}{2\pi} \omega_0}{k_B}$ est la température caractéristique (K) de la transition vibrationnelle $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$.

$S_{st} = \frac{1}{3}$ est le facteur stérique représentant l'anisotropie du potentiel d'interaction.

$f_{at} = \exp \left(\frac{W_0}{k_B T} \right)$ est un facteur représentant les forces d'attraction.

Les expressions asymptotiques pour des températures modérées dans l'approximation de Landau-Teller :

$$\left(\frac{\theta_v}{T} \right) \left(\frac{\theta_{LT}}{\theta_v} \right)^{\frac{1}{3}} \leq 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\theta_{LT}}{\theta_v} \right)^{-\frac{1}{3}} \ll 1$$

Z_{tr} devient alors :

$$Z_{tr} = \frac{128}{\pi^2} \sqrt{\frac{\pi}{3}} \left(\frac{\theta_{LT}}{\theta_v} \right)^2 \left(\frac{\theta_{LT}}{T} \right)^{\frac{1}{6}} \exp \left(-3 \left(\frac{\theta_{LT}}{T} \right)^{\frac{1}{3}} + \frac{\theta_v}{2T} \right)$$

II.1.6.5. Résultats

Description des coefficients et des paramètres

Dans ce qui suit on va utiliser les formules déjà définies dans la section II.1.6.4 pour évaluer les grandeurs nécessaires pour ce calcul :

D'abord $\omega_0 = 2042.4073 \text{ cm}^{-1} \sim 3.85 \cdot 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$ est l'énergie de la transition vibrationnelle considérée $v'' = 1 \rightarrow v' = 0$ de la molécule CN. Le paramètre α a une grande influence sur ce calcul et sa valeur peut être estimée entre 3.5 et 4.5 \AA^{-1} . Si cette valeur n'est pas disponible, on peut l'estimer avec la relation :

$$\alpha = 3.74 \sqrt{\frac{IP_{AB}}{IP_M}}$$

où IP_{AB} et IP_M sont les potentiels d'ionisation respectivement de la molécule AB et M, provenant du NIST Computational Database.

Dans le Tableau II.1.4, on représente les différentes données qui ont servi pour obtenir les résultats qu'on développera ci-après.

	m (10^{-26} . kg)	σ (\AA)	$\frac{\varepsilon}{k_B}$ (K)	$\alpha(\text{CN-M})$ (\AA^{-1})
CN	4.319	3.341	77.961	
Ar	6.634	3.406	119.7	3.474
N ₂	4.65	3.85	47.6	3.494
He	0.664	2.57	10.8	2.781

Tableau II.1.4 Paramètres d'interaction entre molécules [64, 65]

Dans la théorie SSH, le facteur stérique $S_{st} = \frac{1}{3}$ est fixé pour toutes les paires de molécules réactants. La Figure II.1.26 représente le temps de relaxation caractéristique du radical CN par différents partenaires collisionnels (N₂, He et Ar) en fonction de la température du bain de gaz porteur. On remarque, premièrement, un régime de décroissance exponentielle du temps de relaxation en fonction de la température caractéristique dans une gamme de températures modérées (300-2000K). Cette

dépendance est due au paramètre $\left(\frac{\theta_{LT}}{T}\right)^{\frac{1}{3}}$ appelé paramètre de Massey utilisé dans l'approximation $\left(\frac{\theta_{LT}}{T}\right)^{\frac{1}{3}} \gg 1$ pour des collisions adiabatiques [60].

La remarque la plus pertinente c'est la différence des ordres de grandeurs du temps de relaxation entre les trois gaz porteurs et surtout avec l'Hélium qui, évidemment le plus léger, a moins d'effet sur le centre de masse de la molécule CN lors d'une collision que N₂ ou Ar. En effet, ce modèle se repose sur un mécanisme de relaxation due directement à la collision entre le radical CN et le gaz porteur. Lors d'une collision les deux partenaires collisionnels se détachent en ayant chacun une partie de l'énergie cinétique transmise par choc et une partie de l'énergie interne de l'autre partenaire, cette énergie représente l'énergie vibrationnelle du partenaire vibrationnellement excité, pour une collision entre le radical CN et un gaz rare M, si M est suffisamment lourd (i.e le paramètre Massey est grand (le cas d'Ar ou N₂)), il y aura un grand impact sur le centre de masse de la molécule CN et l'énergie transmise sera majoritairement l'énergie translationnelle (d'origine cinétique), ce qui rendra la relaxation vibrationnelle inefficace. Si M est léger (i.e le paramètre Massey est petit (le cas d'He)), le centre de masses de la molécule CN ne bouge presque pas et toute l'énergie de la collision est converti dans la vibration. La décroissance du temps de relaxation en fonction de la température peut être expliquée par le fait qu'à plus hautes températures, les énergies des collisions sont plus grandes et donc le transfert d'énergie devient plus efficace. Cette dépendance est représentée directement par le facteur de Massey ici $\sim \left(\frac{\theta_{LT}}{T}\right)^{\frac{1}{3}}$ et représente le rapport du temps caractéristique d'une collision et la période d'une vibration, ce terme a un grand impact sur le résultat car il apparait dans l'exponentielle du paramètre Z_{tr} représentant la probabilité d'échange d'énergie sous forme d'une relaxation vibrationnelle.

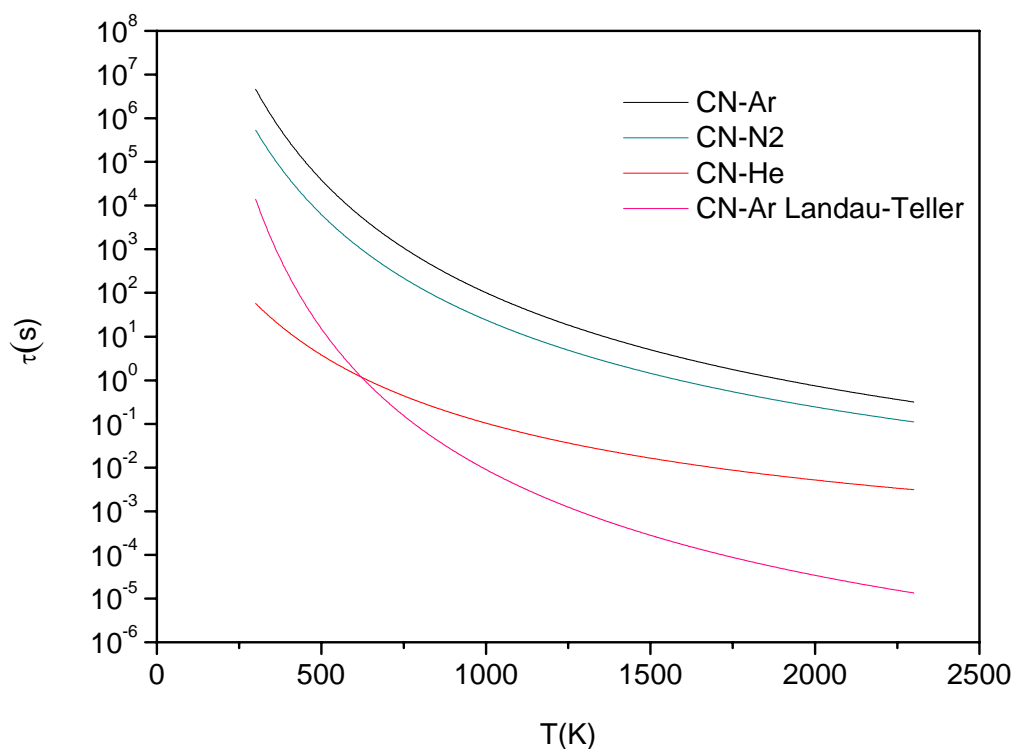


Figure II.1.26 Temps de relaxation vibrationnelle $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$ caractéristique du radical CN par différents partenaires collisionnels (N₂, He et Ar) dans le modèle SSH et le modèle de Landau-Teller

Pour étoffer ce travail, on a utilisé, comme comparaison, des valeurs de temps de relaxation vibrationnelle des systèmes CN-Ar et CN-He calculées par François Lique de l'Université du Havre par une méthode de calcul exact de PES : La méthode « Symmetry-Adapted Perturbation Theory » (SAPT) [66] qui est une méthode *ab Initio* de calcul de PES de complexes de van der Waals. Cette méthode est largement appliquée dans la littérature pour le calcul des PES d'interaction de plusieurs systèmes comme CO-Ne [67], Ar-HF et He-HCl [68].

Température	$\tau(s)$ modèle SSH			$\tau(s)$ modèle SAPT	
	CN-He	CN-Ar	CN-N ₂	CN-He	CN-Ar
300K	57	4.6×10^6	535222	2.5	296219
500K	3.8	38583	6211	0.327	25043
750K	0.44	1070	218	0.0647	
1000K	0.1	101	24	0.0218	
1200K	0.044	25	6.5	0.0117	

Tableau II.1.5 Récapitulatif du temps caractéristique de la relaxation vibrationnelle pour le radical CN

Le tableau II.1.5 contient différentes valeurs du temps caractéristique de relaxation vibrationnelle obtenues par le modèle SSH.

Nos résultats utilisant le modèle SSH pour le système CN-He sont en très bon accord sur la plage de température 300-2000K avec les calculs SAPT réalisé par F. Lique (cf .Figure II.1.27). L'accord est moins bon pour la relaxation de CN par l'argon qui s'effectue encore plus lentement. L'inconvénient de cette comparaison pour le système CN-Ar est que les calculs SAPT ne convergent pas au-delà de la température 500K. Le problème provient de l'effet de la taille relativement grande de la molécule d'Ar sur la collision avec CN qui s'approche donc moins facilement de celui-ci que l'hélium. Au delà de cette température on représente alors une extrapolation selon les deux limites haute et basse du calcul. En comparant les deux courbes des deux modèles SSH et SAPT pour le système CN-He, on remarque plutôt une divergence à basses températures et une convergence à plus hautes températures. Ceci est dû au fait qu'à basses énergies de collisions notre modèle est moins fiable car il ne prend pas en compte les effets quantiques, l'approximation semi-classique n'est alors plus valable. En effet, comme c'est déjà mentionné dans les restrictions du modèle SSH, on néglige la structure des molécules et donc la quantification des niveaux d'énergie. A basses températures, les énergies de collisions sont comparables aux énergies des niveaux. En revanche, à plus hautes températures on peut négliger les structures devant les énergies des collisions. Notre modèle est alors plus fiable pour décrire le transfert d'énergie par collision.

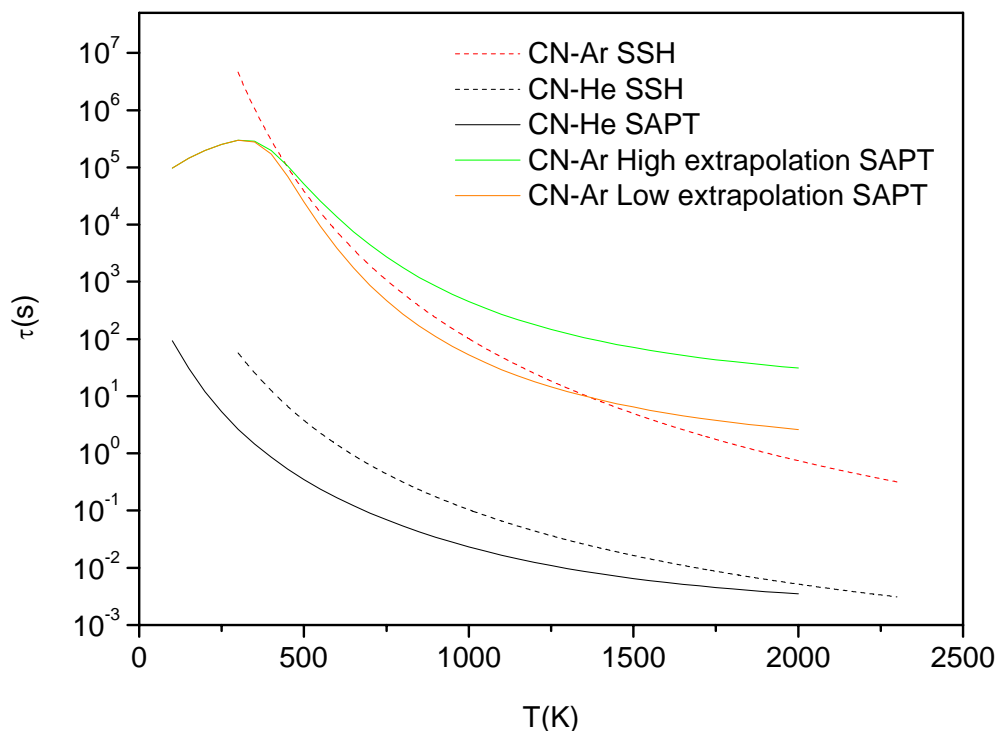


Figure II.1.27 Comparaison entre les résultats de calcul du temps de relaxation vibrationnelle par le modèle SSH avec celui de la méthode SAPT pour les systèmes CN-He et CN-Ar en fonction de la température du gaz.

Le majeur inconvénient du modèle SSH qu'on a utilisé, provient de la dépendance du résultat de calcul du paramètre α du potentiel répulsif de Born-Mayer. En effet, la Figure II.1.28 représente la variance entre les différentes courbes correspondantes à différentes valeurs de α pour le système CN-Ar. Ce paramètre intervient dans la détermination de Z_v qui représente le couplage entre la vibration et le mouvement translationnel de la molécule CN. Le problème provient du manque de données concernant ce paramètre, généralement donnés par des calculs de surfaces de potentiel, et aussi des erreurs provenant de l'utilisation d'une formule empirique pour le déterminer [63].

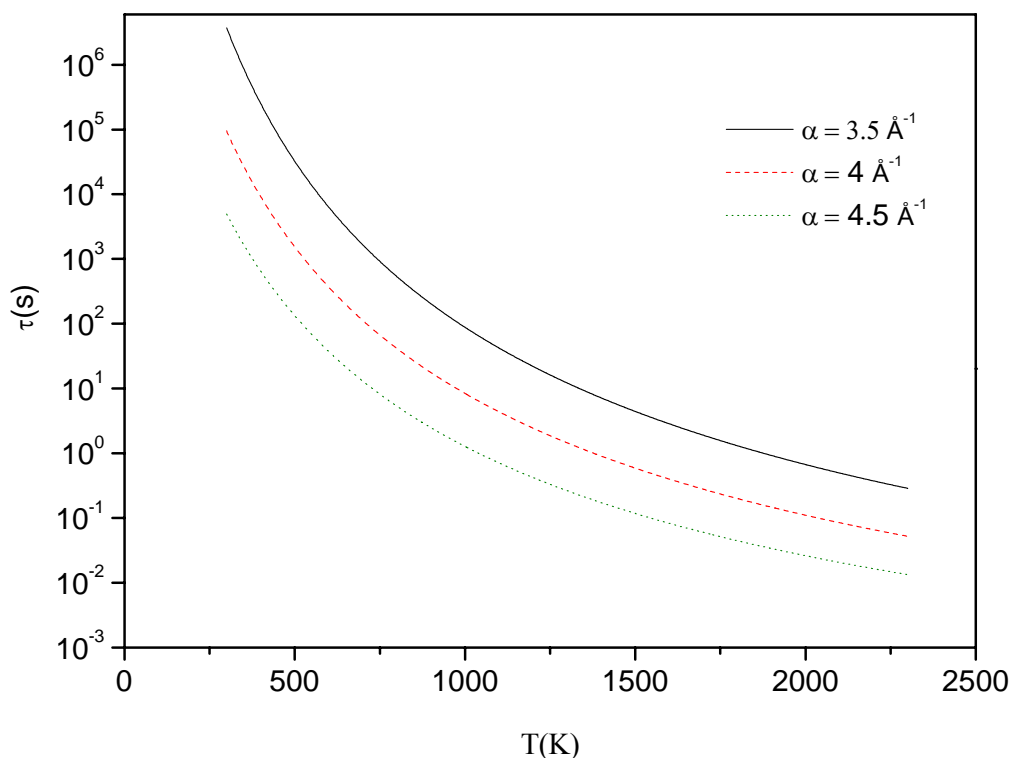


Figure II.1.28 Temps de relaxation vibrationnelle $v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$ caractéristique de la collision CN-Ar à plusieurs valeurs de α dans le modèle SSH.

D'autres effets d'anharmonicité, mentionnés dans la littérature, sont aussi à prendre en compte qui auront comme effet la diminution du temps de relaxation [69]. D'autre part, la variation de la fréquence de la vibration lors du choc et aussi du facteur stérique et surtout un facteur d'attraction dans le potentiel d'interaction du système CN-M, sont aussi des effets qui peuvent influencer notre calcul.

Cette étude préliminaire indique que la relaxation du radical CN dans l'argon sous nos conditions expérimentales (~ 1200 K au maximum) est lente (> 800 ms) comparée aux temps hydrodynamiques de l'écoulement ($200 \mu\text{s}$). On peut donc considérer que la désexcitation de l'état CN ($v'' = 1$) ne va pas peupler significativement l'état CN ($v'' = 0$) et interférer ainsi avec la mesure. Il s'agit de deux populations distinctes. On peut alors sereinement procéder aux mesures de cinétique.

II.1.7. Mesure de cinétique chimique de réaction du radical CN avec des hydrocarbures

II.1.7.1. Éléments de cinétique chimique de réaction bimoléculaire

Considérons une réaction élémentaire bimoléculaire. D'après la théorie cinétique des gaz, la vitesse de réaction dépend de la probabilité de rencontre des réactifs et donc de la fréquence des chocs. Supposons que les collisions ont lieu, pour une température T donnée, avec une vitesse relative v_r donnée. La constante de vitesse $k(v_r, T)$ s'écrit:

$$k(v_r, T) = \sigma_R(v_r) \times v_r$$

avec $\sigma_R(v)$ la section efficace de collisions réactives pour une vitesse donnée v . On peut alors définir une constante de vitesse moyenne, en intégrant sur la vitesse et en supposant une distribution en vitesse de Maxwell-Boltzmann:

$$k(T) = \int_0^\infty f(v_r, T) \sigma_R(v_r) \times v_r dv_r \quad (\text{II.1.13})$$

où $f(v_r, T)$ est la distribution en vitesse de Maxwell Boltzmann:

$$f(v_r, T) = \left(\frac{\mu}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-\mu v_r^2}{2k_b T} \right) 4\pi v_r^2$$

En l'incluant dans l'équation II.1.13 on obtient :

$$k(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} \int_0^\infty \sigma_R(v) \exp\left(\frac{-\mu v^2}{2k_b T} \right) v^3 dv \quad (\text{II.1.14})$$

où μ est la masse réduite du système. En utilisant la définition de l'énergie moyenne de collision $\varepsilon = \frac{1}{2} \mu v^2$ on peut réécrire l'équation II.1.14 sous la forme :

$$k(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu (k_b T)^3} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_R(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_b T} \right) \varepsilon d\varepsilon \quad (\text{II.1.15})$$

on peut alors faire l'approximation qu'il existe une valeur moyenne des sections efficaces de collisions notée $\langle \sigma_R(\varepsilon) \rangle$ et réécrire l'équation II.1.15 sous la forme :

$$k(T) = \langle \sigma_R(\varepsilon) \rangle \langle v_r \rangle$$

où

$$\langle v_r \rangle = \left(\frac{8k_b T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

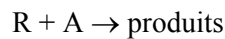
est la vitesse moyenne pour une distribution en vitesse de Maxwell Boltzmann, définie par la théorie cinétique des gaz.

II.1.7.1.1. Approximation du pseudo-premier ordre

Sur le plan pratique, la mesure de cinétique passe avant par la connaissance de la densité totale de l'écoulement, ainsi que les débits de gaz porteur et réactant qui permettent de calculer la densité de réactants (hydrocarbures, dans le cas présent) introduit dans l'écoulement selon la formule :

$$n_{réac} = n_t \frac{Q_{réac}}{\sum Q} = n_t \frac{Q_{réac}}{Q_{réac} + Q_{porteur}}$$

où n_t est la densité totale dans l'écoulement et $Q_{porteur}$ et $Q_{réac}$ les débits respectifs de gaz porteur et de gaz réactant. Pour détailler le principe de la cinétique au pseudo premier ordre, considérons une réaction chimique bimoléculaire du type :



où R est l'espèce dont on veut étudier la cinétique et A une molécule réactant stable dont on connaît parfaitement la concentration, grâce à une régulation du débit entrant dans le réservoir par un débitmètre. La variation en fonction du temps de la concentration du radical notée $[R]$ s'écrit donc :

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_{2nd}[R] \cdot [A]$$

Le coefficient k_{2nd} est la constante de vitesse du second ordre de la réaction que l'on exprime généralement en $\text{cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Puisque le débit du réactant et donc sa concentration sont parfaitement maîtrisés au cours d'une expérience, il nous est possible d'introduire A en très large excès par rapport au radical.

De cette façon, on peut considérer la concentration $[A]$ comme constante au cours de la réaction, ce qui permet de définir un coefficient de pseudo premier ordre k_{1st} , comme suit :

$$k_{1st} = k_{2nd}[A]$$

Ceci nous permet alors de simplifier l'équation en :

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_{1st}[R]$$

Qui s'intègre aisément en :

$$[R](t) = [R]_{(t=0)} \exp(-k_{1st}t)$$

II.1.7.1.2. Approche statistique

Considérons une réaction bimoléculaire entre deux molécules A et B, et supposons que la molécule A se déplace à la vitesse relative $\langle v_r \rangle$, pendant un intervalle de temps Δt , les collisions entre A et B seront localisées dans un cylindre de section σ_{AB} et de longueur $\langle v_r \rangle \Delta t$. Le nombre total de collisions par unité de volume et par unité de temps est alors donnée par :

$$Z_{AB} = \pi b_{\max}^2 \langle v_r \rangle N_A N_B \quad (\text{II.1.16})$$

où N_A et N_B sont les concentrations des molécules A et B

La constante de vitesse collisionnelle

L'équation II.1.16 définit le taux de collisions élastiques entre A et B, mais ce taux est souvent différent du taux de réaction car toutes les collisions n'aboutiront pas forcément à une réaction. En effet, la section efficace de collisions réactives sera différente de $\sigma_{AB} = \pi b_{\max}^2$ car elle va dépendre de l'énergie relative lors de la collision. Il faut donc maintenant exprimer une section efficace qui dépende de l'énergie de collision que l'on notera $\sigma(\epsilon_r)$. Le taux de réaction pour une énergie de collision et avec une vitesse relative v_r peut alors s'écrire comme suit :

$$Z_{AB}(\epsilon_r) = k(\epsilon_r) N_A N_B$$

avec $k(\epsilon_r)$ la constante de vitesse de la réaction définie par :

$$k(\epsilon_r) = \sigma(\epsilon_r) \langle v_r \rangle$$

Il faut donc maintenant évaluer $\sigma(\epsilon_r)$ puis intégrer sur toutes les énergies ϵ_r possibles pour obtenir la constante de vitesse moyenne $k(T)$.

La molécule A ne peut entrer en collision avec la molécule B que si leurs centres sont séparés au maximum de la grandeur b_{\max} , définie par $b_{\max} = r_A + r_B$. C'est le paramètre d'impact maximal. On peut alors définir une surface de rayon $r_A + r_B$, à l'intérieur de laquelle il y aura une collision entre les molécules A et B, quelque soit leurs trajectoires.

Cette surface est la section efficace de collision entre A et B notée σ_{AB} et vaut :

$$\sigma_{AB} = \pi b_{\max}^2$$

Le majeur inconvénient de cette supposition, c'est que la section efficace de collisions réactives sera différente de $\sigma_{AB} = \pi b_{\max}^2$ car elle va dépendre de l'énergie relative lors de la collision, car dans une réaction bimoléculaire, seules les collisions ayant suffisamment d'énergie pour dépasser un seuil, ϵ^* , conduiront effectivement à former des produits avec une probabilité égale à un.

D'après la théorie cinétique des gaz, en supposant une répartition de Maxwell Boltzmann des vitesses, on peut réécrire l'équation II.1.16 qui définit le taux de collisions élastiques entre A et B :

$$Z_{AB} = \pi b_{\max}^2 N_A N_B \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}$$

II.1.7.1.3. Dépendance de la constante de vitesse en fonction de la Température

En 1889, Svante August Arrhenius fait le constat que pour un grand nombre de réactions chimiques, et sur une gamme de température donnée, la constante de vitesse de réaction augmente lorsque la température augmente. Il propose alors la loi empirique suivante connue sous le nom de loi d'Arrhenius [70] :

$$\frac{d \ln k(T)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

où E_a représente l'énergie d'activation d'Arrhenius, c'est-à-dire l'énergie que les molécules doivent acquérir pour pouvoir franchir une barrière d'énergie puis réagir. R est la constante des gaz parfaits (8.314 kJ mol⁻¹). Alors, en supposant que l'énergie d'activation E_a ne dépende pas de la température on peut écrire :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec A une constante d'intégration appelée facteur préexponentiel (ou facteur de fréquence), prenant en compte à la fois la fréquence de collisions et les effets stériques. En toute rigueur A ne dépend pas de la température. D'après l'équation d'Arrhenius, plus la température est élevée, et plus il sera facile pour le système de franchir cette barrière d'énergie. Un nombre important de réactions chimiques, ayant une barrière d'énergie significative à température ambiante, semble être bien décrites par la loi d'Arrhenius. Cependant, on s'aperçoit que certaines réactions chimiques n'ont pas ou très peu de barrière d'activation à franchir avant de réagir et qui ont un comportement qui montre des différences significatives par rapport à cette loi. Elles présentent parfois un comportement anti Arrhenius, c'est-à-dire que leur constante de vitesse de réaction augmente quand la température diminue. Comme on le verra dans la suite de ce manuscrit, certaines réactions que j'ai étudiées au cours de ma thèse sont de ce type.

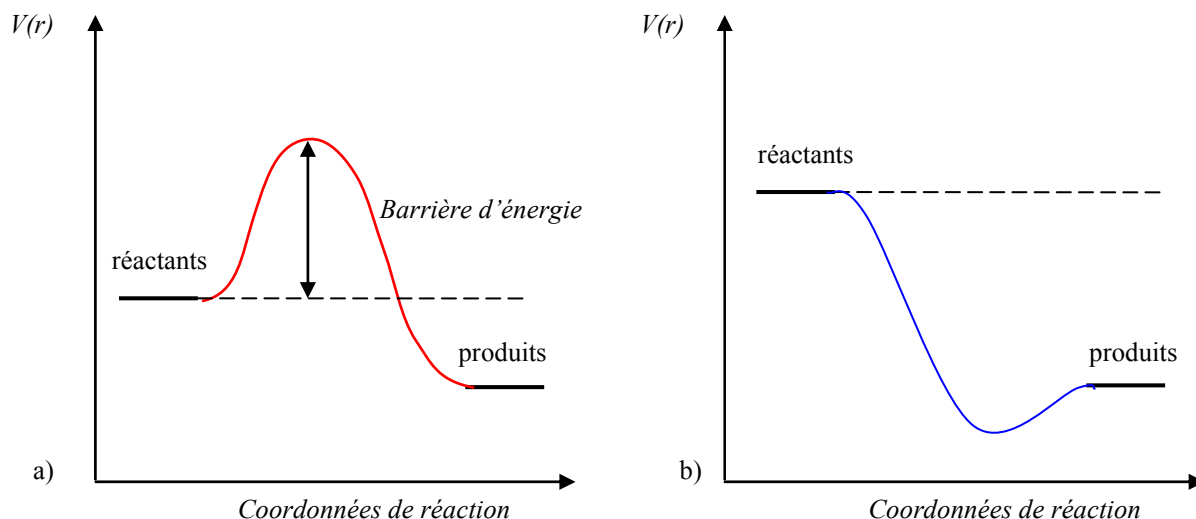


Figure II.1.29 Schéma représentant deux réactions chimiques exothermiques, avec barrière (a) et sans barrière (b).

Afin de modéliser ces réactions qui n'obéissent pas à la loi d'Arrhenius, il est plus réaliste d'utiliser une équation de type Arrhenius modifiée. Ainsi, Kooij [71] en 1893 est le premier à proposer une équation du type Arrhenius modifié à trois paramètres :

$$k(T) = AT^m \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

Ou sous la forme :

$$\ln k(T) = \ln A + m \ln T - \frac{E_0}{RT}$$

Afin de relier le paramètre E_0 à l'énergie d'activation E_a , utilisons l'équation :

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT}$$

En différenciant ensuite l'équation, et en supposant que E_0 soit une constante, on obtient alors l'expression de E_a en fonction de E_0 :

$$E_a = E_0 + mRT$$

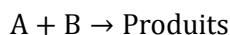
Pour les réactions sans barrière, E_0 tend vers zéro ce qui donne l'expression suivante pour $k(T)$:

$$k(T) = AT^m$$

Expression dans laquelle le paramètre m est le plus souvent négatif.

II.1.7.1.4. Dépendance de la constante de vitesse en fonction de la pression

Dans le cas d'un mécanisme purement bimoléculaire, la réaction suit le processus suivant :

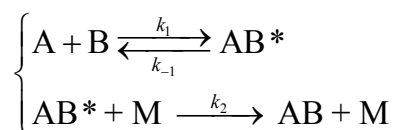


Avec la vitesse de réaction donné par :

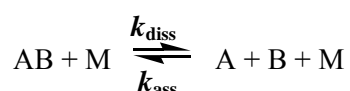
$$v(t) = -\frac{d[A]}{dt} = k(T) \cdot [A] \cdot [B]$$

La vitesse de réaction dépend uniquement de la concentration en réactifs et de la constante de vitesse, elle-même fonction seulement de la température.

Dans le cas d'une réaction d'association, le mécanisme est le suivant :



Les réactions d'association suivent le mécanisme inverse des réactions unimoléculaires dont la première explication valable a été proposée par Lindemann et Christiansen en 1921. Aussi, on peut montrer que les constantes d'association et de dissociation (constante de vitesse unimoléculaire) sont reliées par la constante d'équilibre de la réaction $K_c(T)$:



$$\frac{k_{diss}([M], T)}{k_{ass}([M], T)} = K_c(T)$$

La vitesse de réaction d'association est déterminée par :

$$v(t) = \frac{d[AB]}{dt} = k(T)_{ass} \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [AB^*] \cdot [M]$$

En appliquant le principe de l'état stationnaire à l'espèce AB^* , on obtient :

$$[AB^*] = \frac{k_1 \cdot [A] \cdot [B]}{k_{-1} + k_2 \cdot [M]}$$

$$v(t) = \frac{d[AB]}{dt} = k(T)_{ass} \cdot [A] \cdot [B] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [M]}{k_{-1} + k_2 \cdot [M]} \cdot [A] \cdot [B]$$

$$k(T, [M])_{ass} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [M]}{k_{-1} + k_2 \cdot [M]}$$

avec

On observe alors une dépendance à la température mais également à la concentration du troisième corps M (gaz porteur). On peut distinguer deux cas limites concernant la constante de vitesse d'association $k(T, [M])$:

A haute pression

$k_2 \cdot [M] \gg k_{-1}$ donc $k(T)_{ass}$ devient indépendant de $[M]$:

$$k(T)_{ass} = k_1 = k_\infty$$

avec k_∞ la limite haute pression de la constante de vitesse d'association.

A basse pression

$k_2 \cdot [M] \ll k_{-1}$ donc $k(T)_{ass}$ reste dépendant de $[M]$:

$$k(T)_{ass} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} \cdot [M] = k_0 \cdot [M]$$

avec k_0 la limite basse pression de la constante de vitesse d'association. On peut exprimer la constante de vitesse en fonction de ces deux limites :

$$k(T)_{ass} = \frac{k_0 \cdot k_\infty \cdot [M]}{k_\infty + k_0 \cdot [M]}$$

La transition entre les limites de basse et haute pression couvre généralement une large gamme de pressions. Le tracé de $k(T)_{\text{ass}}$ en fonction du partenaire collisionnel $[M]$ entre les deux cas limites prend la forme d'une courbe hyperbolique que l'on nomme **courbe de fall-off**.

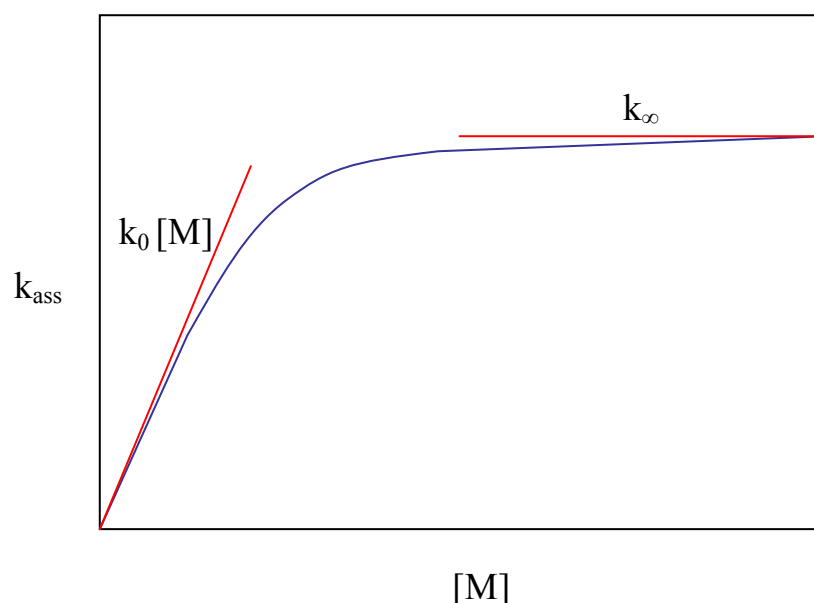


Figure II.1.30 Évolution de la constante d'association en fonction de la pression du troisième corps $[M]$ (Courbe de fall-off)

Sur la Figure II.1.30, on distingue facilement la limite basse pression pour laquelle la constante d'association $k(T)_{\text{ass}}$ est directement proportionnelle à la concentration du gaz porteur $[M]$, et la limite haute pression pour laquelle la constante d'association devient indépendante de la pression.

Néanmoins de tels effets de dépendance en pression avaient été écartés dans des études antérieures et ne seront donc pas exploré à nouveau dans ce manuscrit.

II.1.7.2. Procédure expérimentale

Grâce à la technique PLP-LIF et en prenant soin de maintenir la concentration du réactant ($[A]$) constante au cours d'une acquisition, on obtient une décroissance de fluorescence dont l'intensité est proportionnelle à la concentration du radical ($[R](t)$) au cours de la réaction.

Cette courbe de décroissance a la forme d'une exponentielle dont on peut extraire le coefficient k_{1st} , inverse du temps caractéristique. Pour obtenir la valeur de la constante de vitesse globale de la réaction, c'est-à-dire k_{2nd} il suffit de mesurer k_{1st} pour diverses concentrations de A.

L'enregistrement du signal de fluorescence en fonction du délai entre les deux tirs laser donne accès à la décroissance de fluorescence qui est caractéristique de la disparition du radical (CN dans ce cas) pour une température et une densité données de réactant. Les paramètres caractéristiques utilisés pour la campagne de mesure sur la cinétique de réaction entre le radical CN et les différents hydrocarbures, dont les résultats seront présentés par la suite, sont :

- ✓ 200 tirs laser / scan.
- ✓ Nombre total de scan de 10 à 15
- ✓ Sensibilité PM : 5-10 mV
- ✓ Tension PM : -900 à -1100 V

La Figure II.1.31, représente un exemple de signal de décroissance LIF du radical CN en présence de 15 slm d'Ar à 483K. La courbe de résidu, différence entre la valeur de l'ajustement et de la mesure en un point, est aussi tracée pour permettre de vérifier plus facilement que la nature exponentielle de la décroissance est respectée afin d'éviter de prendre en compte toute contribution à temps long d'autres phénomènes.

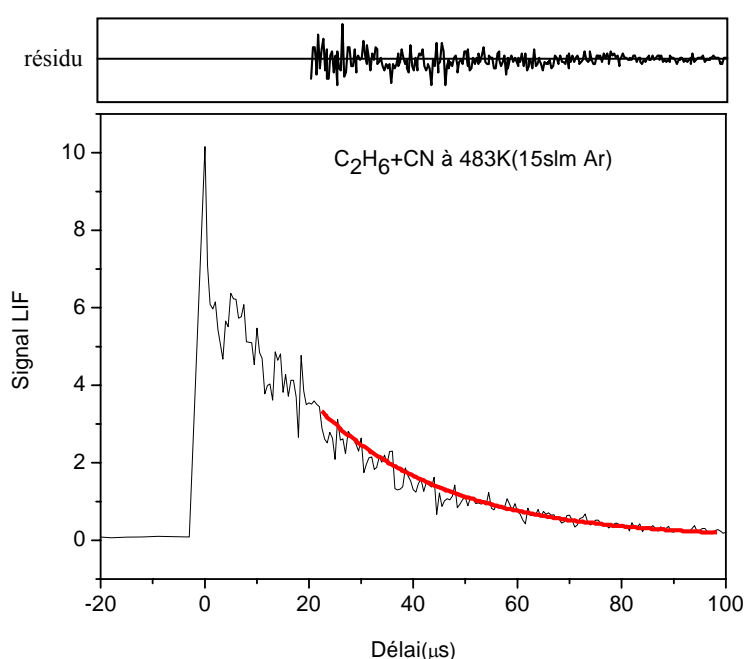


Figure II.1.31 Courbe expérimentale (en noire) de décroissance du signal de la fluorescence induite par laser (LIF) du radical CN en présence de C₂H₆ à 483 K dans l'Ar (15slm) et la courbe d'ajustement en rouge.

Les paramètres ajustant au mieux les points expérimentaux et le modèle non linéaire (décroissance exponentielle modélisant la cinétique de disparition du radical CN) sont obtenus par la méthode des moindres carrés associés à l'algorithme de Levenberg-Marquardt [72-74] pour minimiser la somme quadratique des déviations des mesures aux prédictions du modèle, cette méthode est incorporée en natif dans les bibliothèques Labview et a donc été utilisée comme telle dans le programme d'acquisition. En outre, en plus de nous fournir la constante de pseudo-1^{er} ordre de la réaction, cette méthode nous donne une évaluation statistique de l'incertitude σ sur la constante k_{1st} . Le signal est modélisé par une fonction de la forme suivante :

$$f(t) = ae^{-bt} + c \quad (\text{II.1.17})$$

où les paramètres a et b sont des constantes de proportionnalité. Le paramètre c représente quant à lui la ligne de base. Expérimentalement ce paramètre est calculé en mesurant la moyenne du niveau de signal sur quelques dizaines de microsecondes avant le tir du laser de photolyse.

On peut noter sur la Figure II.1.31, que la courbe d'ajustement ne commence pas exactement au début de la décroissance mais environ vingt microsecondes après, afin d'éviter de sonder une population de radicaux non relaxés vibrationnellement.

D'autre part la limite de l'ajustement est fixée dans ce cas à environ 100 microsecondes pour éviter d'atteindre des zones non stables de l'écoulement à cause des échanges avec les couches limites environnant le cœur. Généralement la densité des écoulements est suffisante pour que les éventuels états excités produits se relaxent rapidement par collision avec le gaz porteur, sauf les états vibrationnels dont la cinétique de relaxation est en général lente comparée au temps caractéristique de nos mesures (cf section II.1.6). La relaxation vibrationnelle sur le niveau vibrationnel $v'' = 0$ intervient alors au-delà de l'échelle de temps hydrodynamique. Néanmoins il existe d'autres effets qui peuvent influencer cette décroissance. Par exemple, la décroissance du signal du radical CN pur sans hydrocarbures montre une légère décroissance provenant de la diffusion du radical CN dans l'écoulement.

Des calculs réalisés par Aline Gardez (thèse en cours) ont montré que selon la loi de Fick à 1D le coefficient de diffusion D augmente fortement sur la plage de température de 300 à 1400 K de $40 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ à $500 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Sans rentrer dans les détails, ces simulations ont estimé un coefficient de vitesse minoritairement affecté (quelques pour cent) par des effets de diffusion [29]. Cependant, pour être plus rigoureux, on pourra reformuler l'équation II.1.17 en tenant compte des termes d'addition et de pertes des molécules sondées respectivement dus à la relaxation vibrationnelle et la diffusion.

Graphique de second ordre – constante de vitesse

En renouvelant cette opération pour différentes concentrations de réactant, on obtient la courbe de fonction $k_{1st} = f([A])$ qui est une droite de pente k_{2nd} (cf. Figure II.1.32). La constante de vitesse de la réaction k_{2nd} pour une température donnée est donc obtenue par régression linéaire des courbes expérimentales $k_{1st} = f([A])$ par la méthode des moindres carrés.

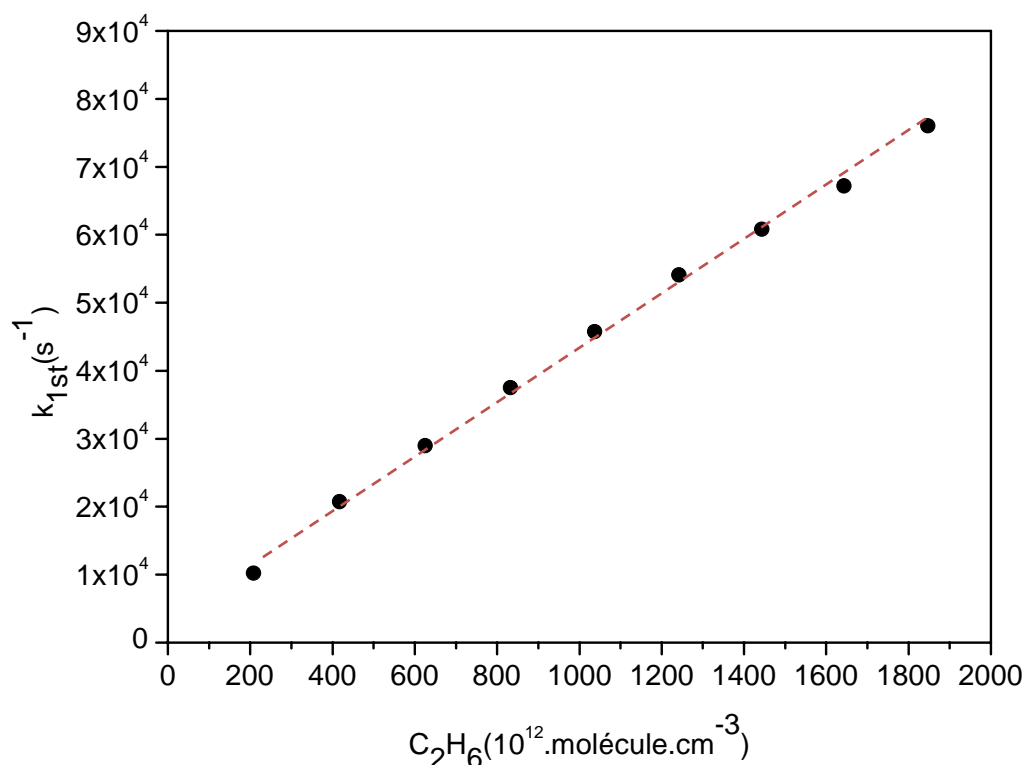


Figure II.1.32 Exemple de graphique du second ordre pour une réaction entre le radical CN et C_2H_6 à 483K

On peut remarquer que la valeur de k_{1st} n'est pas nulle même en l'absence de réactant (ordonnée à l'origine non nulle). Ce phénomène est dû à l'existence de réactions parasites entre le radical à sonder et des impuretés présentes dans le gaz porteur et dans le mélange du précurseur qui permet de former le radical par photolyse. Ceci génère une translation de la droite $y(x)$ qui n'interviendra pas dans le calcul de la constante de vitesse qui est la pente de cette droite.

Comparaison avec la théorie des collisions

Une analyse intéressante des résultats de cinétique obtenus consiste à comparer les constantes de vitesse mesurées à celles que pourrait apporter un modèle très simple de théorie des collisions, dans l'approximation des sphères dures comme détaillée dans la section II.1.7.1.2.

Estimation des erreurs

Généralement, les erreurs sur la constante globale de réaction (k_{2nd}) sont calculées en considérant deux types d'erreurs. Tout d'abord une erreur statistique de la pente de la courbe $k_{1st} = f([A])$ qui nous donnera l'incertitude statistique de la constante globale. Elle est évaluée grâce à l'ajustement par la méthode des moindres carrés et représente la dispersion des points de mesures autour de la droite d'ajustement.

Le nombre de points de mesure utilisé étant petit (une dizaine), on ne peut pas considérer la loi d'échantillonnage comme appartenant à une distribution de type loi Normale. On doit donc faire appel à la théorie des petits échantillons ou encore théorie exacte de l'échantillonnage qui consiste à utiliser une distribution de Student pour étudier la statistique de mesure. Dans ce cas, l'estimation de l'écart type $\hat{\sigma}$ de la population sur les paramètres donnés par la régression linéaire (ici, a=pente, b=coefficient directeur) doit être affectée d'un facteur multiplicatif $t_{1-\frac{\alpha}{2}}$, α représentant le facteur de

confiance sur $\hat{\sigma}$. Les valeurs de ce facteur sont tabulées et dépendent de deux paramètres : tout d'abord naturellement de l'intervalle de confiance que l'on désire donner à $\hat{\sigma}$, mais aussi d'un terme v appelé degré de liberté, qui représente la différence entre le nombre de points de mesure (N) et un nombre (k) qui définit le nombre de paramètres agissant sur l'estimation de la population (ici k=2, ajustement d'une droite). On peut ainsi déterminer les incertitudes sur les paramètres du modèle de l'ajustement par la formule :

$$a \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \hat{\sigma}(a) = k_{2nd} \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \hat{\sigma}(k_{2nd})$$

$$b \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \cdot \hat{\sigma}(b)$$

L'incertitude statistique sur la constante de vitesse globale est déterminée en utilisant un intervalle de confiance de 95% et suit donc la formule suivant :

$$\sigma_{stat} = t_{95\%} \cdot \hat{\sigma}_{ajustement}$$

Le deuxième type d'erreur concerne les erreurs systématiques qui sont par définition répétables et donc impossibles à détecter et à minimiser par une approche statistique. La majeure partie de ces erreurs concerne les incertitudes et les variations sur les nombreux paramètres mis en jeu dans l'approche expérimentale d'une mesure. Nos expériences de cinétique chimique nécessitant le contrôle de nombreuses grandeurs physiques, les sources d'erreurs systématiques sont donc elles aussi significatives. Parmi les plus faciles à identifier, on peut citer l'introduction des gaz et le contrôle des pressions. Même si le plus grand soin est apporté à la calibration des contrôleurs de débit et des jauges de pression ainsi qu'au réglage de leur zéro, il est inéluctable que les erreurs systématiques constituent la principale source d'incertitude de nos mesures. Proportion d'autant plus importante que la statistique de mesure est excellente, étant donné le nombre important de points utilisés pour les différents ajustements. Une incertitude systématique est donc estimée, comme égale à 10 % de la valeur de la constante de vitesse globale mesurée.

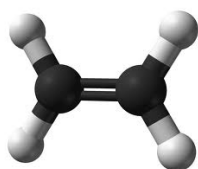
$$\sigma_{syst} = 10\% \cdot k_{2nd}$$

A partir de ces deux types d'incertitude, on détermine l'incertitude totale sur la valeur de la constante de vitesse par la méthode de propagation de la variance, comme suit :

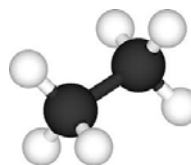
$$\sigma_{Totale} = \sqrt{(\sigma_{syst})^2 + (\sigma_{stat})^2}$$

II.1.7.3. Réactivité du radical CN avec des hydrocarbures

La chimie du radical CN est cruciale pour la compréhension de plusieurs systèmes réactifs. Sa présence est démontrée dans les atmosphères planétaires [75], les comètes ainsi que les flammes d'hydrocarbures [17, 76]. Comme c'est déjà indiqué dans le chapitre introduction, CN forme aussi un intermédiaire réactionnel dans la formation/destruction de NO_x en combustion [77]. D'autre part, plusieurs hydrocarbures insaturés comme l'éthylène ou l'acétylène jouent un rôle important dans la chimie de combustion [78]. La réactivité du radical CN a aussi été mentionnée avec les alcanes comme le méthane, l'éthane et le propane comme étant des mécanismes de H-abstraction [79]. Cette partie présente les résultats concernant la réactivité du radical cyano (CN) avec deux hydrocarbures linéaires à 2 carbones, saturés (Alcanes) et insaturés (Alcènes), pour une gamme de température allant de 300K à 1120K. La figure ci-dessous montre la structure des deux hydrocarbures étudiés.



Éthylène



Éthane

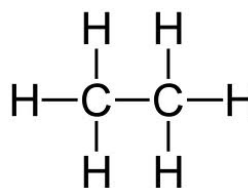
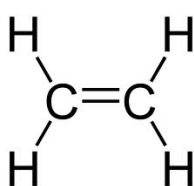


Figure II.1.33 Structure des hydrocarbures étudiés

L'intérêt principal de cette étude consiste à étendre les mesures à haute température des réactions impliquant le radical cyano (CN). Les travaux de Morales [80, 81] ont démontré qu'à basse température, les réactions entre le radical CN et les hydrocarbures étaient rapides ($\sim 10^{-10}$ - 10^{-11} $\text{molecules}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) et qu'elles obéissaient généralement à un mécanisme réactionnel dépourvu de barrière d'activation. Un autre intérêt plus théorique consiste à confronter ces résultats avec des calculs de constante de vitesse pour ce type de réactions pour mieux comprendre les mécanismes de réactions entre radicaux libres et hydrocarbures dans certains environnements.

II.1.7.3.1. Réaction de CN avec C₂H₆

L'ensemble des résultats de cinétique chimique pour la réaction entre le radical cyano et l'éthane, sur la gamme de températures (298K-1116K), est présenté dans le Tableau II.1.6. On calcule aussi les constantes de vitesse globales de la réaction par une approche de théorie cinétique des gaz dans le cadre de l'approximation des sphères dures en utilisant comme paramètres : rayon du radical CN est pris égal à $r_B = 1.172 \text{ \AA}$ [13] avec une masse molaire de $26.0174 \text{ g.mol}^{-1}$, rayon de l'éthane est pris égal à $r_A = 3.09 \text{ \AA}$ pour une masse molaire est de 30.07 g mol^{-1}

T/(K)	Gaz porteur	Gamme de [C ₂ H ₆] (10 ¹³ molec.cm ⁻³)	Nombre de Points	Constante de Vitesse k _{2nd} (10 ⁻¹¹ cm ³ molec ⁻¹ .s ⁻¹)	
				Expérimental	Théorie des collisions
298	Ar	17.1– 34.4	9	2.69±0.42	38.11
420	N ₂	24.3-213.05	9	3.53±0.46	45.25
493	Ar	22.8-201.7	9	3.78±0.49	49.02
524	Ar	20.8-184.7	9	3.93±0.43	50.54
611.5	Ar	17-150.6	9	4.78±0.57	54.6
707	Ar	0.35-9.6	9	5.55±0.64	58.7
765	Ar	15.3-135.5	9	5.64±0.75	61.06
910	Ar	11.8-104.7	9	7.24±0.78	66.6
951	Ar	11-97.7	9	7.54±0.96	68.08
1088	Ar	1-9.7	9	9.79±1.57	72.82
1093	Ar	10.8-95.8	9	12.43±2.13	73
1096	Ar	9.07-80.32	9	12.26±2.2	73.1
1116	Ar	7-62.5	9	12.32±1.48	73.76

Tableau II.1.6 Tableau récapitulatif de la cinétique de la réaction de CN+ C₂H₆

La vitesse de la réaction de CN avec C₂H₆ est modérément rapide ($\sim 10^{-11} \text{ molécules}^{-1}.\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$) à température ambiante et accélère ensuite. Ceci est cohérent avec le fait que l'éthane est un hydrocarbure saturé (alcane). Il est composé de liaisons de type σ relativement stables impliquant une réactivité moins importante que celle des alcènes ou des alcynes qui sont des hydrocarbures insaturés, c'est-à-dire constitués d'électrons sur des orbitales π plus réactives.

Autre remarque, c'est que la théorie des collisions prévoit une augmentation de la constante de vitesse avec la température en $T^{1/2}$. La dépendance en température de la réaction est ici bien plus forte. Partant de la température ambiante, on remarque que la constante de vitesse mesurée expérimentalement est inférieure à la limite collisionnelle mais que l'écart diminue ensuite avec la température car à plus hautes températures la théorie des collisions est plus efficace pour décrire la réactivité des chocs dus à l'agitation thermique. Sur la Figure II.1.34, on représente l'ensemble des résultats de la réaction $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$. La réaction de CN avec l'éthane peut être modélisée par une loi d'Arrhenius modifiée à trois paramètres [82, 83] :

$$k(T) = A(298K) \left(\frac{T}{298} \right)^n \exp \left(-\frac{\theta}{T} \right)$$

Le résultat de l'ajustement de nos résultats expérimentaux avec cette formule donne les valeurs suivantes : $A(298K) = 9.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 2.9$ et $\theta = -1031.88 \text{ K}$.

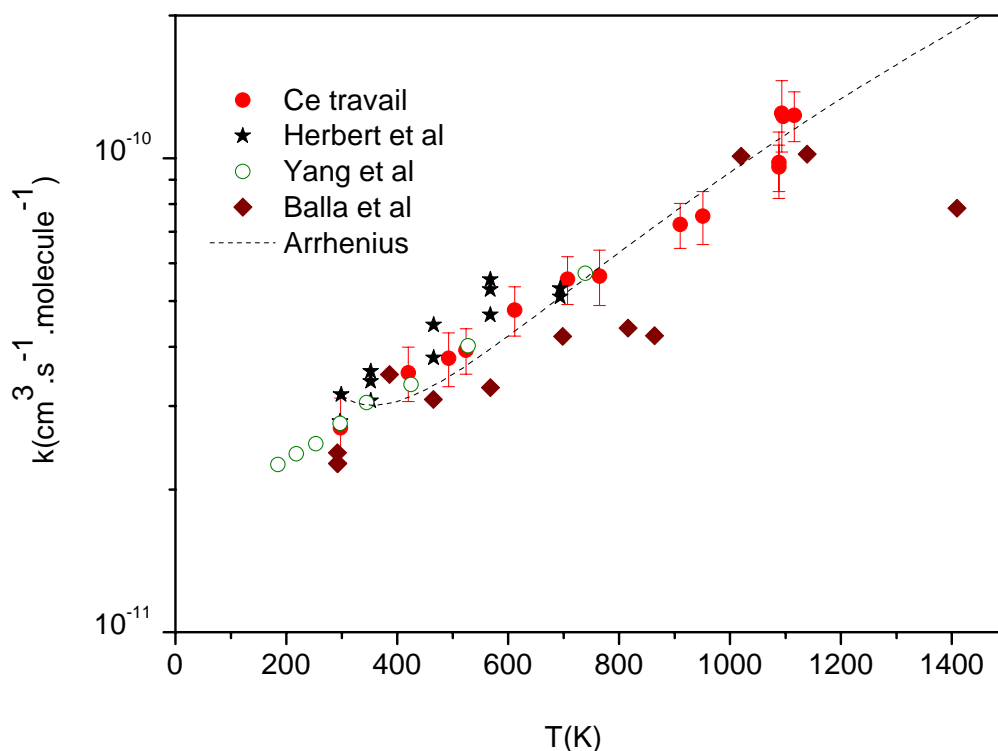
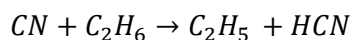


Figure II.1.34 Courbe de dépendance en température pour la réaction $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$

Les résultats issus de cette étude sont en très bon accord avec les travaux plus anciens de Herbert et al [82], Balla et al. [84] et Yang et al [83] obtenus auparavant montrant une dépendance en température prononcée.

Dans leurs études de cinétique de réaction du radical CN avec plusieurs hydrocarbures dont C_2H_6 et C_2H_4 , Sims et al ont discuté le comportement des vitesses de réactions en fonction de la température jusqu'à 25K [85]. Ils avaient alors émis l'hypothèse d'un mécanisme impliquant la formation d'un complexe de van der Waals à basse température [85]. Dans le but de modéliser le phénomène, Georgievskii et Klippenstein ont élaboré une nouvelle approche théorique impliquant un modèle de réactivité à deux états de transition (2TS) [43, 86-89]. La réaction de CN avec l'éthane représente un

bon test pour valider la fonctionnalité de ce modèle car cette réaction procède selon un mécanisme d'abstraction d'hydrogène (H-Abstraction), sans stabilisation des intermédiaires réactionnels, selon la réaction suivante :



(II.1.18)

Sur la Figure II.1.35, on peut voir le schéma de principe de ce type de potentiel en fonction des coordonnées de la réaction. Le premier état de transition (outer) correspond à une barrière centrifuge liée au potentiel à longue portée et à la formation d'un complexe de van der Waals dans le cas présent, alors que le second état de transition (inner) survient de manière plus classique lors de la réorganisation des liaisons chimiques précédant la transformation des réactifs en produits de la réaction.

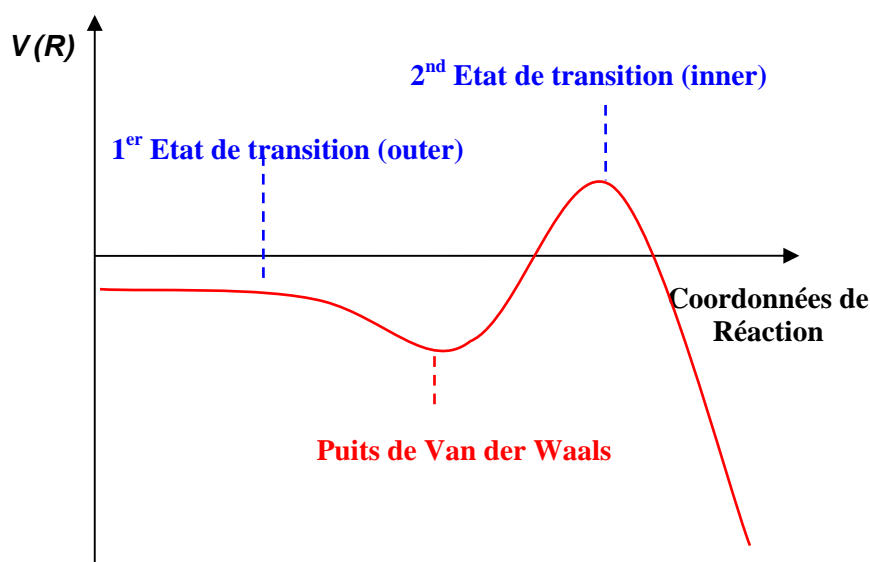
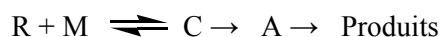


Figure II.1.35 Illustration du double état de transition sur un diagramme de potentiel en fonction des coordonnées de la réaction.

Pour modéliser la cinétique de réaction entre le radical cyano et C_2H_6 (éthane), Georgievskii et Klippenstein [4] ont donc repris, dans leur modèle, l'hypothèse d'un mécanisme passant par la formation d'un complexe de van der Waals noté « C » et d'intermédiaires réactionnels notés « A »:



Or, excepté dans le cas d'un régime à extrêmement haute pression, la nature du complexe de van der Waals (faiblement lié et donc de temps de vie court) implique une cinétique de formation suivant un mécanisme libre de toute collision, permettant une conservation de l'énergie totale E et du moment angulaire total J . En effet, si le mécanisme de formation du complexe de van der Waals était gouverné par une cinétique de type collisionnel alors il serait difficile de le stabiliser, chaque collision redissocierait alors le complexe du fait de son caractère faiblement lié. Partant du principe de conservation de l'énergie totale et du moment angulaire total, on peut considérer que la vitesse de formation du complexe C est proportionnelle aux nombres d'états $N_{i\ddagger}(E, J)$ accessibles par les deux

états de transitions « i » (inner et outer) décrits précédemment. Ainsi, Georgievskii et Klippenstein ont donné une expression pour le coefficient de vitesse à haute pression pour ce type de réaction :

$$k^{\infty}(T) = \frac{1}{hQ_{\text{réactant}}} \int N_{\text{effective}}^{\ddagger}(E, J) e^{-E/k_B T} dE dJ$$

$$\text{avec } N_{\text{effective}}^{\ddagger}(E, J) = \frac{N_{\text{inner}}^{\ddagger}(E, J) N_{\text{outer}}^{\ddagger}(E, J)}{N_{\text{outer}}^{\ddagger}(E, J) + N_{\text{inner}}^{\ddagger}(E, J)}$$

La notion de « haute pression » fait référence à l'hypothèse suivant laquelle la pression doit être assez grande pour stabiliser l'intermédiaire réactionnel « A » avant qu'il ne se redissocie, mais pas trop afin de pouvoir créer des complexes de van der Waals C suivant un régime sans collision. Néanmoins, aucune dépendance en pression sur la gamme de température étudiée n'a été observée pour cette réaction [82].

Pour de plus amples détails sur cette théorie, nous invitons le lecteur à se rapporter aux références suivantes [4, 90, 91]. L'influence sur la cinétique de réaction des deux états de transition et de leurs densités d'états respectives peut être schématisée par la Figure II.1.36 :

Evolution des États de transition suivant l'énergie des réactifs

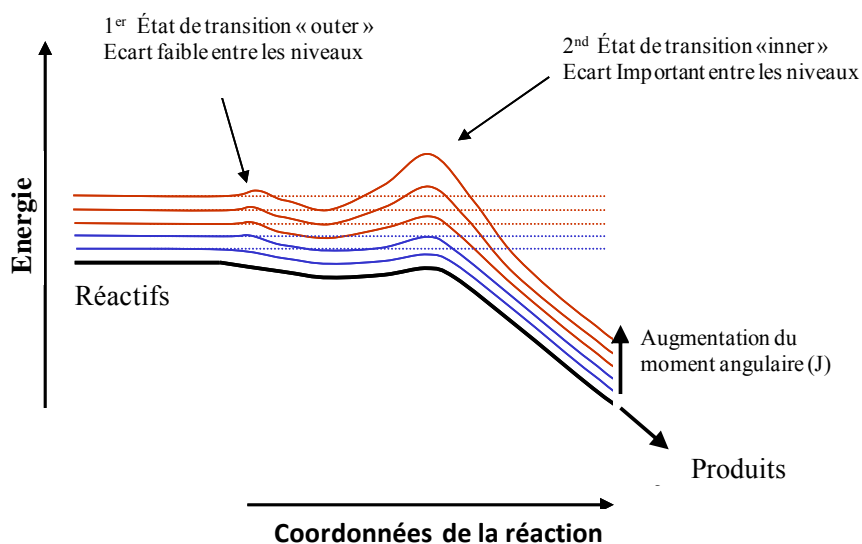


Figure II.1.36 Représentation schématique des effets du double état de transition sur la surface d'énergie potentielle pour ce type de mécanisme.

A basse température ($T \leq 300\text{K}$), c'est-à-dire pour des moments angulaires faibles, la barrière centrifuge (1^{er} état de transition) est petite, tandis que la barrière du second état de transition (inner) a son maximum en-dessous du niveau d'énergie des réactifs, on parle de « barrière submergée ». Ainsi à basse température, la cinétique est dominée par le premier état de transition (outer) et aussi par la vitesse de formation du complexe de van der Waals proche de la limite collisionnelle, de l'ordre de $10^{-10} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

Quand la température augmente ($T \geq 300\text{K}$), du fait de la basse entropie de l'intermédiaire réactionnel, on observe une augmentation de la barrière du second état de transition (inner) par diminution de la densité d'état et donc dilatation des écarts entre niveaux. La cinétique est alors contrôlée par le second état de transition (inner), la constante de vitesse diminue avec l'augmentation de la barrière avec la température, dans ce cas Georgievskii et Klippenstein ont élaboré un calcul basé sur une approche de type VRC-TST prenant en compte les effets d'anharmonicité. Finalement à très haute température, l'énergie d'activation du second état de transition devient négligeable devant l'énergie thermique fournie aux réactifs et la constante de vitesse s'accroît de nouveau. La transition entre ces différentes limites s'effectue graduellement le long du domaine de température expliquant un profil de dépendance en température de la constante de vitesse avec un minimum.

Ce comportement en fonction de la température est dû à la haute affinité électronique du radical CN ($\sim 3.82\text{eV}$), capable d'arracher facilement un H de l'hydrocarbure. Il faut également noter qu'il n'y a pas d'effet de pyrolyse de l'éthane à moins de 1400K qui pourrait fausser nos mesures de cinétique [84]. Dans cette gamme de température l'approche VRC-TST n'est pas adéquate en raison du changement des coordonnées de la réaction qui ne correspond plus à la distance CN- C_2H_6 , mais aux coordonnées de l'atome d'H transféré.

Cette approche a également été utilisée pour modéliser les cinétiques de réaction entre le radical OH et C_2H_4 (éthylène) [90], une comparaison entre modèle et expériences est donnée pour la réaction entre CN et C_2H_6 sur la Figure II.1.37.

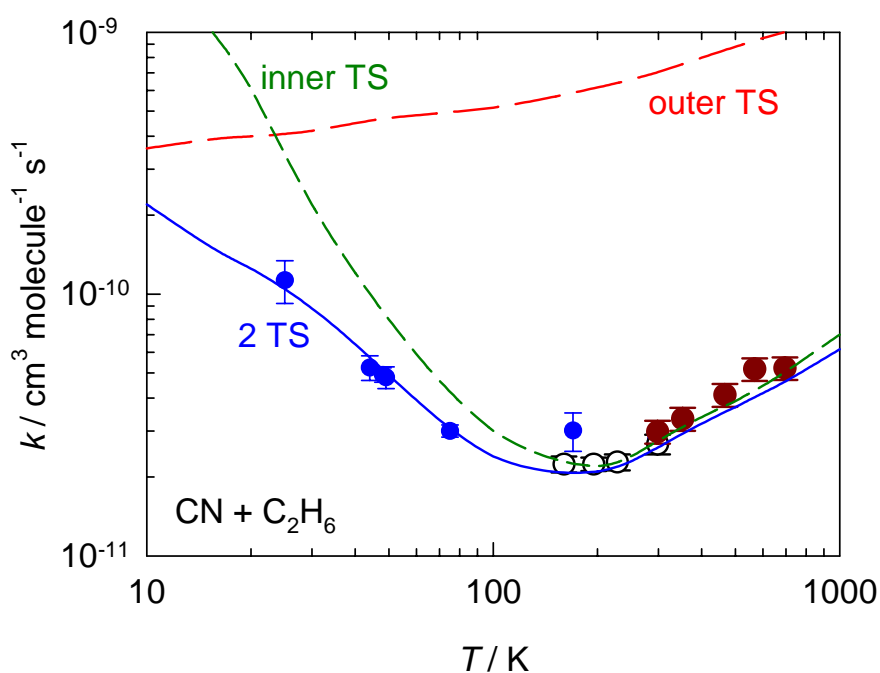


Figure II.1.37 Application du modèle à deux états de transition (2TS) pour la réaction $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$ (graphique issu de la référence [4])

Les calculs de Klippenstein et de ses collaborateurs basés sur un modèle à 2 états de transition (2TS) reproduisent remarquablement bien la tendance expérimentale dans la réaction de CN avec l'éthane à basse température ($\leq 200\text{K}$). A plus haute température, comme le montre la Figure II.1.38, c'est plutôt un modèle basé sur des calculs de type VRC-TST qui ajuste au mieux nos résultats expérimentaux.

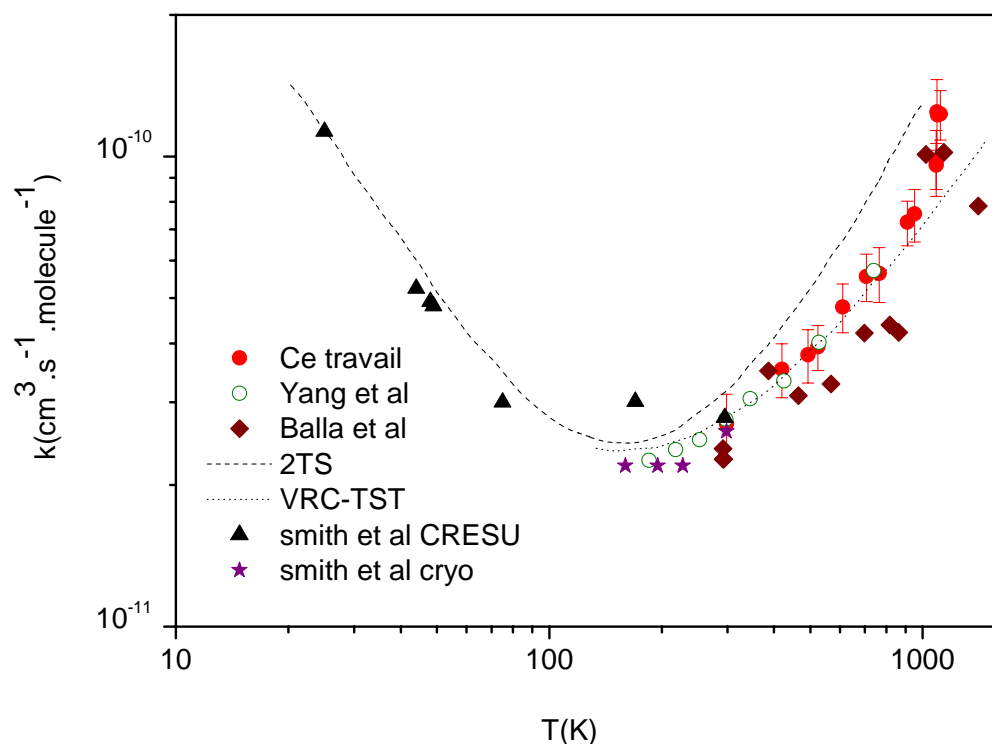


Figure II.1.38 Constante de vitesse de la réaction $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$ en fonction de la température, représentant le model (2TS) et aussi les calculs de type VRC-TST [4].

Notre travail vient alors renforcer l'influence de cette théorie (2TS) couplé à la méthode VRC-TST pour expliquer ce type de comportement.

II.1.7.3.2. Réaction de CN avec C_2H_4

L'ensemble des résultats de cinétique chimique pour la réaction entre le radical cyano et l'éthylène, sur la gamme de températures (298K-1116K), est présenté dans le Tableau II.1.7. Les constantes de vitesse globales de la réaction sont calculées selon une approche de théorie cinétique des gaz dans le cadre de l'approximation des sphères dures en utilisant les paramètres suivant : le rayon de l'éthylène est pris égal à $r_A = 3.1 \text{ \AA}$ avec une masse molaire de 28.05 g mol^{-1}).

T/(K)	Gaz porteur	Gamme de [C ₂ H ₄] (10 ¹³ molec.cm ⁻³)	Nombre de Points	Constante de Vitesse k _{2nd} (10 ⁻¹⁰ cm ³ molec ⁻¹ .s ⁻¹)	
				Expérimental	Théorie des collisions
298	Ar	0.9– 47.75	9	2.35±0.28	3.89
420	N ₂	2.55-27.9	9	1.90±0.24	4.62
493	Ar	3.06-27.96	9	1.78±0.27	5.0
524	Ar	2.8-25.6	9	2.0±0.25	5.16
611.5	Ar	2.3-21	9	1.82±0.23	5.57
707	Ar	0.98-14.9	9	1.79±0.23	5.99
765	Ar	2.1-18.8	9	1.76±0.24	6.2
900	Ar	1.6-14.6	9	1.99±0.25	6.76
910	Ar	1.6-14.52	9	2.2±0.25	6.8
951	Ar	1.58-14.38	9	2.08±0.26	6.95
1088	Ar	1.53-13.96	9	1.94± 0.27	7.44
1093	Ar	1.46-13.3	9	1.86±0.247	7.45
1116	Ar	1.11-10.12	9	2.03±0.4	7.53

Tableau II.1.7 Tableau récapitulatif de la cinétique de la réaction de CN+ C₂H₄

Contrairement aux réactions avec les alcanes, il y a eu moins de travaux portant sur la mesure des constantes de vitesse de la réaction de CN avec des hydrocarbures insaturés. La réaction de CN avec éthylène peut être modélisée par une loi d'Arrhenius ou par une expression, généralement utilisée pour les réactions sans barrière d'énergie, de la forme [82]

$$k(T) = k(298K) \left(\frac{T}{298} \right)^n$$

tel que $n = -0.0313$ et $k(298K) = 2.019 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

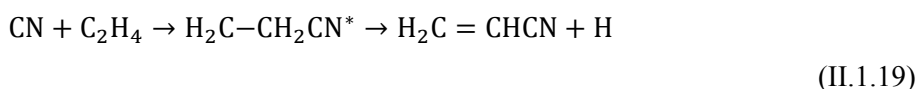
ou encore par une loi à trois paramètres [78] mais qui présente une petite énergie d'activation négative :

$$k(T) = A(298K) \left(\frac{T}{298} \right)^n \exp \left(-\frac{\theta}{T} \right)$$

avec $A(298K) = 1.74 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $n = 0.63$ et $\theta = -385.45K$.

C'est ainsi cette dernière loi qu'on choisira sur la Figure II.1.39 puisqu'elle représente bien le comportement de cette réaction avec une barrière d'énergie à basse température.

La réaction de CN avec éthylène est régie par un mécanisme d'addition/élimination avec un atome d'hydrogène remplacé par CN [75]:



Cette réaction est exothermique, elle est rapide ($\sim 10^{-10} \text{ molécules}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) du fait que l'éthylène est un hydrocarbure insaturé (alcène). Il est composé de liaisons de type π constituées d'électrons sur des orbitales π qui sont assez réactives.

La théorie des collisions prévoit une augmentation de la constante de vitesse avec la température en $T^{1/2}$ qui ne coïncide pas avec la dépendance en température observée. Partant de la température ambiante, on remarque que les constantes de vitesse mesurées expérimentalement sont légèrement inférieures à la limite collisionnelle. A haute température, les molécules se meuvent plus rapidement conduisant à augmenter la fréquence des collisions et l'énergie transférée lors de la collision. On peut donc s'attendre à ce que la réactivité s'approche des valeurs calculées par la théorie des collisions.

L'observation du produit de réaction $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ a été faite par Monks et al [92] en spectrométrie de masse quadrupolaire par impact électronique dans une décharge à $\sim 1 \text{ mbar}$ en analysant les rapport de branchement des produits de cette réaction. Balucani et al [93] se sont intéressés plus tard à la dynamique de cette réaction via un système de faisceaux moléculaires croisés couplé à la spectrométrie de masse angulairement résolue. Dans leurs travaux, Seakins et al [75] ont déterminé les rapports de branchement de l'H produit par la réaction II.1.19 par la technique VUV-LIF dans sa série α -Lyman ($\sim 121,6 \text{ nm}$) et par observation en parallèle de la décroissance du signal du radical CN. Lichtin et al [94] et Herbert et al [82] se sont intéressés à la mesure de la vitesse de réaction par PLP-LIF et ont montré que cette réaction est indépendante de la pression totale, ces derniers ont prouvé que le complexe instable formé dans la réaction II.1.19 ne peut pas se redissocier pour donner de nouveau des réactifs mais que c'est plutôt la dissociation qui donnera un nitrile et un H qui sera la plus rapide. Ils ont également confirmé le mécanisme d'addition-élimination de H au vu de la valeur de la constante de vitesse et la force de la liaison C-H dans l'éthylène. Ils ont aussi mentionné qu'en raison de sa haute affinité électronique, le comportement de CN était similaire à d'autre radicaux, d'une affinité aussi haute, comme OH et Cl [95] dans leurs réactions d'addition avec les mêmes hydrocarbures insaturés pouvant facilement couper la liaison avec des électrons π .

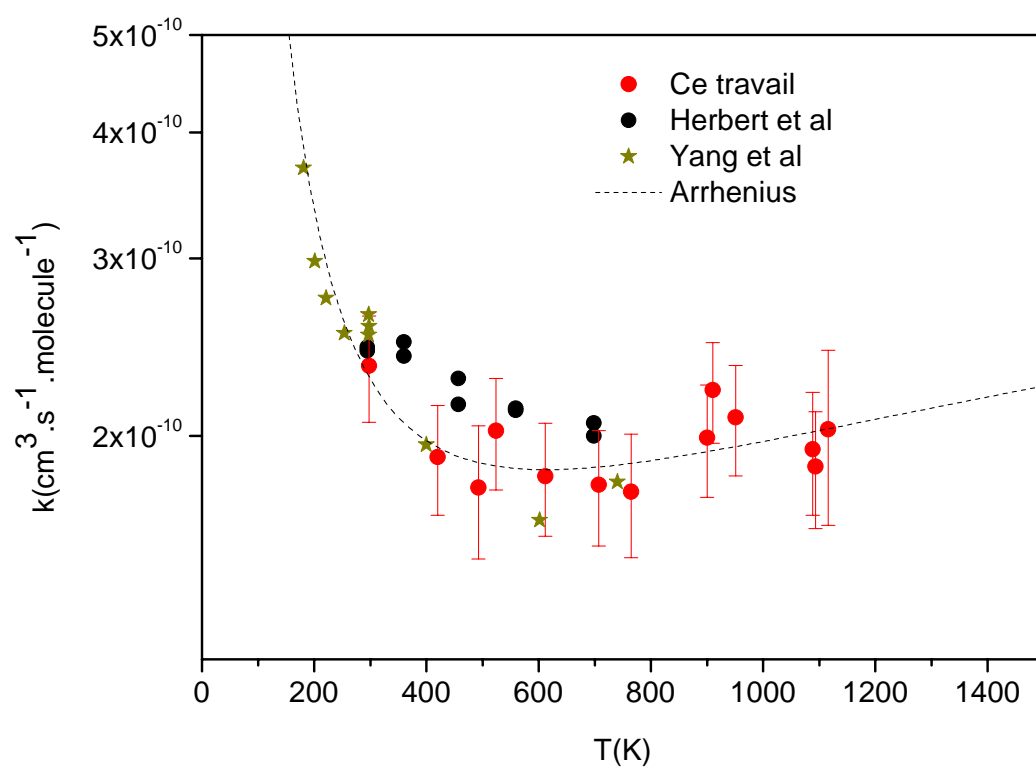


Figure II.1.39 Courbe de dépendance en température pour la réaction $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4$

Conclusion

Ce travail constitue le premier résultat de cinétique chimique s'appuyant sur notre nouveau dispositif de réaction à haute température. La mesure des constantes de vitesse des réactions de $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4$ et $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$ permet de valider sa fonctionnalité dans la gamme de température 300-1116K.

Un travail de caractérisation a consisté à déterminer la température rotationnelle du gaz par spectroscopie du radical CN à l'aide de tracés de Boltzmann. Notre étude détaillée s'appuyant sur une approche semi-classique, confirmée par des calculs basés sur des méthodes quantiques, a montré que les effets de relaxation vibrationnelle du radical CN peuvent être négligés dans la procédure de mesure des constantes réactionnelles impliquant ce radical. Dans nos gammes de pression et de température les temps typiques de la relaxation vibrationnelle induite par l'argon sont en effets beaucoup plus longs que le temps hydrodynamique caractéristique associé à la mesure.

La réaction de $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6$ montre un bon accord avec les précédents travaux expérimentaux à hautes et basses températures confirmant que cette réaction présente une barrière d'énergie d'activation. Cette dépendance en température vient aussi confirmer le modèle théorique émit par Georgievskii et Klippenstein impliquant deux états de transition (2TS) pour ce type de réaction.

La réaction de $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4$ présente aussi un bon accord avec les précédents travaux expérimentaux, notamment sur la dépendance en température.

Aujourd'hui, il reste encore beaucoup de réactions de ce type à étudier à hautes températures aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique (nouveaux hydrocarbures et surtout détection des produits de réactions) pour comprendre leurs contributions dans des processus réactionnels plus compliqués impliquant des hydrocarbures complexes avec plus de carbones notamment dans le domaine de la combustion ainsi qu'en astrophysique.

Il est par ailleurs tout à fait envisageable d'accéder expérimentalement à des temps de relaxation vibrationnels qui pourraient s'avérer intéressants pour plusieurs domaines. Ainsi nous avons entrepris de nous intéresser à la relaxation du radical CN avec la molécule H_2 qui intervient dans les enveloppes circumstellaires des étoiles carbonées.

Références

1. Baulch, D.L. and D.C. Montague, Some aspects of the evaluation of kinetic data. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979. **83**(1): p. 42-46.
2. Gardiner, W.C., Derivation of elementary reaction rate constants by means of computer modeling. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979. **83**(1): p. 37-41.
3. Synergies between experimental and theoretical studies of gas phase reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. **9**(31): p. 4053-4054.
4. Georgievskii, Y. and S.J. Klippenstein, Strange Kinetics of the C₂H₆ + CN Reaction Explained at *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**(19): p. 3802-3811.
5. 101, N.S.R.D.N., NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database
6. Howard, C.J., Kinetic measurements using flow tubes. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979. **83**(1): p. 3-9.
7. Glass, G.P. and R.B. Quay, Measurement of high temperature rate constants using a discharge flow shock tube. *The Journal of Physical Chemistry*, 1979. **83**(1): p. 30-33.
8. Tsang, W. and A. Lifshitz, Shock Tube Techniques in Chemical Kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1990. **41**(1): p. 559-599.
9. Kratzer, A., The structure of a class of band spectra. *ANNALEN DER PHYSIK* 71 (9/12): 72-103 1923 (): p. .
10. Jevons, W., The More Refrangible Band System of Cyanogen as Developed in Active Nitrogen. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1926. **112**(761): p. 407-441.
11. Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure 1. Spectra of Diatomic Molecules.*, ed. D.V. Nostrand. Vol. 1. 1950: . .
12. Prasad, C.V.V., et al., Fourier transform jet emission spectroscopy of the B-X transition of CN. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1992. **151**(2): p. 459-473.
13. Ram, R.S., L. Wallace, and P.F. Bernath, High resolution emission spectroscopy of the A-X (red) system of ¹²C¹⁴N. *Journal of Molecular Spectroscopy*. **263**(1): p. 82-88.
14. Ram, R.S., et al., Fourier transform emission spectroscopy of the B-X system of CN. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2006. **237**(2): p. 225-231.
15. Ito, H., et al., Analysis of the B-A perturbations in the CN(B-X) main band system: I. Molecular constants for B and A. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1988. **127**(2): p. 283-303.
16. Seta, T., M. Nakajima, and A. Miyoshi, Development of a technique for high-temperature chemical kinetics: Shock tube/pulsed laser-induced fluorescence imaging method. *Review of Scientific Instruments*, 2005. **76**(6): p. 064103-6.
17. Lindackers, D., M. Burmeister, and P. Roth, High-temperature kinetics of the reaction CN + CO₂. *Combustion and Flame*, 1990. **81**: p. 251-259.
18. Thielen, K. and P. Roth, Resonance absorption measurements of N, O, and H atoms in shock heated HCN/O₂/Ar mixtures. *Combustion and Flame*, 1987. **69**(2): p. 141-154.
19. Rajakumar, et al., Chemical kinetics studies at high temperatures using shock tubes. Vol. 82. 2002, Bangalore, INDE: Indian Institute of Sciences. 11.

20. Zhang, F., et al., A VUV Photoionization Study of the Formation of the Indene Molecule and Its Isomers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. **2**(14): p. 1731-1735.
21. Vasiliou, A., et al., The products of the thermal decomposition of CH₃CHO. *The Journal of Chemical Physics*. **135**(1): p. 014306-5.
22. Taatjes, C.A., et al., Products of the Benzene + O(3P) Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*. **114**(9): p. 3355-3370.
23. Schmidt, C.C. and C.T. Bowman, Flow reactor study of the effect of pressure on the thermal de-NO_x process. *Combustion and Flame*, 2001. **127**(1): p. 1958-1970.
24. Rasmussen, C.L., et al., Experimental measurements and kinetic modeling of CO/H₂/O₂/NO_x conversion at high pressure. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2008. **40**(8): p. 454-480.
25. Gannon, K.L., et al., H Atom Yields from the Reactions of CN Radicals with C₂H₂, C₂H₄, C₃H₆, trans-2-C₄H₈, and iso-C₄H₈. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**(29): p. 6679-6692.
26. Ben-Dor, G.I., O.; Elperin, T.; Lifshitz, A., *Handbook of Shock Waves*; Academic Press: San Diego, CA, 2001.
27. Thiévin, J., et al., High-temperature emission spectroscopy of methane. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2008. **109**(11): p. 2027-2036.
28. Biennier, L., et al., Characterization of circumstellar carbonaceous dust analogues produced by pyrolysis of acetylene in a porous graphite reactor. *Carbon*, 2009. **47**(14): p. 3295-3305.
29. Aline Gardez, Ghassen Saidani., Ludovic Biennier, Robert Georges, Edouard Hugo, Vijayanand Chandrasekaran, Vivien Roussel, Bertrand Rowe, K. P. J. Reddy, E. Arunan, High-Temperature Kinetics of the Reaction between CN and Hydrocarbons Using a Novel High-Enthalpy Flow Tube. *International Journal Of Gaz Kinetic*, DOI 10.1002/kin.20730 (Accepted).
30. Crosley, et al., *Laser-induced fluorescence spectroscopy for combustion diagnostics*. Vol. 22. 1983, Bellingham, WA, ETATS-UNIS: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers.
31. Luque, J., et al., Combined cavity ringdown absorption and laser-induced fluorescence imaging measurements of CN(B-X) and CH(B-X) in low-pressure CH₄-O₂-N₂ and CH₄-NO-O₂-N₂ flames. *Combustion and Flame*, 2001. **126**(3): p. 1725-1735.
32. Bocherel, et al., Etude par la méthode C.R.E.S.U. de réactions neutre-neutre (radical-radical et radical-molécule) à température ultra-basse (de 13 à 295 K). 199.
33. Keller-Rudek. H., G.K.M., *MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules*, in Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. Hofgartenstraße 8. p. .
34. Yung, Y.L. and W.B. DeMore, *Photochemistry of planetary atmospheres*. 1998: Oxford University Press.
35. Nadler, I., et al., Near threshold photodissociation of expansion cooled NCNO: Nascent CN(X) without internal excitation. *Chemical Physics Letters*, 1984. **108**(2): p. 115-122.
36. Fisher, W.H., et al., Photodissociation of BrCN and ICN in the a continuum: Vibrational and rotational distributions of CN(X). *Chemical Physics*, 1984. **89**(3): p. 457-471.
37. Donovan, R.J. and J. Konstantatos, Photodissociation of ICN. *Journal of Photochemistry*, 1972. **1**(1): p. 75-78.
38. A.P. B., Photofragment spectroscopy of ICN at 266.0 nm and 299.4 nm: Vibrational and rotational distributions of CN(X). *Chemical Physics*, 1982. **66**(1-2): p. 217-225.
39. Krieger, W., J. Hager, and J. Pfab, Rotational distribution of CN from the 266 nm photodissociation of ICN. *Chemical Physics Letters*, 1982. **85**(1): p. 69-72.

40. Baronavski, A.P. and J.R. McDonald, Electronic, vibrational and rotational energy partitioning of CN radicals from the laser photolysis of ICN at 266 nm. *Chemical Physics Letters*, 1977. **45**(1): p. 172-176.
41. Sabety-Dzvonik, M.J. and R.J. Cody, The internal state distribution of CN free radicals produced in the photodissociation of ICN. *The Journal of Chemical Physics*, 1977. **66**(1): p. 125-135.
42. Belevtsev, A.A., et al., The Rotational Temperature in High-Enthalpy Jets of Atmospheric-Pressure Nitrogen Plasma. *High Temperature*, 2004. **42**(3): p. 342-350.
43. Faure, A., L. Wiesenfeld, and P. Valiron, Temperature dependence of fast neutral-neutral reactions: a triatomic model study. *Chemical Physics*, 2000. **254**(1): p. 49-67.
44. Morales, S., Le Hacheur Aérodynamique: un nouvel instrument dédié aux processus réactionnels à ultra basse température, 2009, in S.I.R.M. 99-009, Editor. , . p. .
45. Creasey, D.J., et al., Visualisation of a supersonic free-jet expansion using laser-induced fluorescence spectroscopy: Application to the measurement of rate constants at ultralow temperatures. *Applied Physics B - Lasers And Optics*, 1997. **65**(3): p. 375-391.
46. Rensberger, et al., Laser-induced fluorescence determination of temperatures in low pressure flames. Vol. 28. 1989, Washington, DC, ETATS-UNIS: Optical Society of America. 11.
47. Michael J. Pilling , I.W.M.S., *Modern Gas Kinetics: Theory, Experiment and Application*. 1987: Blackwell Science Inc; illustrated edition edition (March 1987).
48. Holland, F., M. Hessling, and A. Hofzumahaus, In-situ measurement of tropospheric OH radicals by laser-Induced Fluorescence - A description of the KFA instrument. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1995. **52**(19): p. 3393-3401.
49. Jackson, W.M., Laser measurements of the radiative lifetime of the B state of CN. *The Journal of Chemical Physics*, 1974. **61**(10): p. 4177-4182.
50. Colket, M.B., Spectroscopic Absorption-Model for CN(X-B) - Comparison of Experiments and Theory. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 1984. **31**(1): p. 7-13.
51. Wurfel, B.E., et al., Infrared fluorescence and absorption studies of CN: spectra and relaxation in solid rare gases. *Chemical Physics*, 1993. **174**(2): p. 255-265.
52. Schallmoser, G., et al., Rotation of CN in solid rare gases. *Chemical Physics Letters*, 1994. **219**(1-2): p. 101-106.
53. Lin, H.S., et al., Vibronic relaxation dynamics of CN in Ar matrices and clusters. *Chemical Physics*, 1994. **189**(2): p. 235-243.
54. Lennard-Jones
J.E.C. *Proceedings of the Physical Society*, 1931. 43: p. 461-482.
55. Rappe, A.K., et al., UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(25): p. 10024-10035.
56. Michael L. Hobbs, M.R.B., and Bruce C. McGee, JCZS: An Intermolecular Potential Database for Performing Accurate Detonation and Expansion Calculations.
57. Han, J., et al., Experimental and theoretical studies of the CN--Ar van der Waals complex. *The Journal of Chemical Physics*, 2008. **128**(10): p. 104308-12.
58. Han, J., M.C. Heaven, and U. Schnupf, Spectroscopy, dissociation dynamics, and potential energy surfaces for CN(A) - Ar. *The Journal of Chemical Physics*, 2008. **128**(22): p. 224309-9.

59. Alexander, M.H., et al., Potential energy surfaces for the CN(X-A)-Ar system and inelastic scattering within the A state. *The Journal of Chemical Physics*, 2000. **112**(2): p. 781-791.
60. G.G.Chernyi, S.A.L., S.O.Macheret, B.V.Potapkin, *Physical and Chemical Process in Gas Dynamics: Cross Sections and Rate Constants*. Vol. 1. 1995: . .
61. Gaydaenko, V.I. and V.K. Nikulin, Born-Mayer interatomic potential for atoms with $Z = 2$ to $Z = 36$. *Chemical Physics Letters*, 1970. **7**(3): p. 360-362.
62. Abrahamson, A.A., Born-Mayer-Type Interatomic Potential for Neutral Ground-State Atoms with $Z=2$ to $Z=105$. *Physical Review*, 1969. **178**(1): p. 76-79.
63. Lifshitz, A., Correlation of vibrational de-excitation rate constants of diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 1974. **61**(6): p. 2478-2479.
64. Hirschfelder, C., *Bird Molecular Theory of gases and liquids*. , ed. J.W.a. sons. Vol. . 1954. .
65. Van der Waals Potential Energy.
66. Jeziorski, B., R. Moszynski, and K. Szalewicz, Perturbation Theory Approach to Intermolecular Potential Energy Surfaces of van der Waals Complexes. *Chemical Reviews*, 1994. **94**(7): p. 1887-1930.
67. Dham, A.K., F.R.W. McCourt, and W.J. Meath, An exchange-Coulomb model potential energy surface for the Ne--CO interaction. I. Calculation of Ne--CO van der Waals spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 2009. **130**(24): p. 244310-16.
68. Murdachaew, G., et al., Intermolecular potential energy surface and spectra of He--HCl with generalization to other rare gas--hydrogen halide complexes. *The Journal of Chemical Physics*, 2004. **121**(23): p. 11839-11855.
69. G.G.Chernyi, S.A.L., S.O.Macheret, B.V.Potapkin, *Physical and Chemical Process in Gas Dynamics: Physical and Chemical kinetics and thermodynamics of Gases and Plasmas*. Vol. 2. 1995
70. Arrhenius, S.Z., *Physik. Chem. (Leipzig)*, 1889. 4: p. 226.
71. Kooij, D.M., *Z. Physic. Chem*, 1893. 12: p. 155.
72. Gill, P.E.a.W.M., Algorithms for solutions of non-linear least-squares problem *Siam Journal on Numerical Analysis*, 1978. 15(5): p. 977-992.
73. Levenberg, K., A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares. *Questions of Applied Mathematics*, 1944. vol 2: p. pp. 164-168.
74. Marquardt, D.W., An Algorithm for Least-Squares estimation of non linear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 1963. 11(2): p. 431-441.
75. Choi, N., et al., H atom branching ratios from the reactions of CN radicals with C₂H₂ and C₂H₄. *Chemical Physics Letters*, 2004. **384**: p. 68-72.
76. Mercier, X., et al., Quantitative measurement of CN radical in a low-pressure methane/air flame by cavity ring-down spectroscopy. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, 2001. **2**(7): p. 965-972.
77. Pfefferle, L.D. and S.W. Churchill, NO_x Production from the Combustion of Ethane Doped with Ammonia in a Thermally Stabilized Plug Flow Burner. *Combustion Science and Technology*, 1986. **49**(5-6): p. 235-249.
78. Yang, D.L., et al., CN radical reactions with selected olefins in the temperature range of 174-740 K. *Chemical Physics*, 1992. **160**(2): p. 317-325.
79. Hess, et al., Kinetic study of the reactions of CN with ethane and propane. Vol. 93. 1989, Washington, DC, ETATS-UNIS: American Chemical Society.

80. Sébastien, B.M. A Crossed Molecular Beam, Low-temperature Kinetics, and Theoretical Investigation of the Reaction of the Cyano Radical (CN) with 1,3-butadiene (C₄H₆). A Route to Complex Nitrogen-bearing Molecules in Low-temperature Extraterrestrial Environments. *The Astrophysical Journal*. **742**(1): p. 26.
81. Morales, S.B., et al., Experimental measurements of low temperature rate coefficients for neutral-neutral reactions of interest for atmospheric chemistry of Titan, Pluto and Triton: Reactions of the CN radical. *Faraday Discussions*. **147**: p. 155-171.
82. Herbert, L., I.W.M. Smith, and R.D. Spencer-smith, Rate constants for the elementary reactions between CN radicals and CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₆, and C₂H₂ in the range: 295 - 700K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1992. **24**(9): p. 791-802.
83. Yang, D.L., et al., Temperature dependence of cyanogen radical reactions with selected alkanes: CN reactivities towards primary, secondary and tertiary C—H bonds. *Chemical Physics*, 1992. **160**(2): p. 307-315.
84. Balla, et al., Absolute rate constants for the reaction of CN with CH₄, C₂H₆, and C₃H₈ from 292 to 1500 K using high-temperature photochemistry and diode laser absorption. Vol. 95. 1991, Washington, DC, ETATS-UNIS: American Chemical Society.
85. Sims, I.R., et al., Rate constants for the reactions of CN with hydrocarbons at low and ultra-low temperatures. *Chemical Physics Letters*, 1993. **211**(4-5): p. 461-468.
86. Sabbah, H., et al., Understanding Reactivity at Very Low Temperatures: The Reactions of Oxygen Atoms with Alkenes. *Science*, 2007. **317**(5834): p. 102-105.
87. Klippenstein, S.J.A., W. D. , Variable Reaction Coordinate Direct RRKM theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 101, 423-437., 1997.
88. Klippenstein, et al., Application of unimolecular reaction rate theory for highly flexible transition states to the dissociation of NCNO into NC and NO. Vol. 89. 1988, Melville, NY, ETATS-UNIS: American Institute of Physics.
89. Donahue, N.M., Revisiting the Hammond Postulate. The Role of Reactant and Product Ionic States in Regulating Barrier Heights, Locations, and Transition State Frequencies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000. **105**(9): p. 1489-1497.
90. Greenwald, E.E., et al., A Two Transition State Model for Radical-Molecule Reactions: A Case Study of the Addition of OH to C₂H₄. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005. **109**(27): p. 6031-6044.
91. Georgievskii, Y. and S.J. Klippenstein, Long-range transition state theory. *The Journal of Chemical Physics*, 2005. **122**(19): p. 194103-17.
92. Monks, P.S., et al., The Kinetics of the Formation of Nitrile Compounds in the Atmospheres of Titan and Neptune. *J. Geophys. Res.*, 1993. **98**(E9): p. 17115-17122.
93. Balucani, N., et al., Crossed beam reaction of cyano radicals with hydrocarbon molecules. III. Chemical dynamics of vinylcyanide (C₂H₃CN;X (1)A(')) formation from reaction of CN(X) with ethylene, C₂H₄(X-A). *Journal of Chemical Physics*, 2000. **113**(19): p. 8643-8655.
94. Lichtin, D.A. and M.C. Lin, Kinetics of CN radical reactions with selected molecules at room temperature. *Chemical Physics*, 1985. **96**(3): p. 473-482.
95. Wallington, T.J., et al., Pressure dependence of the reaction of chlorine atoms with ethene and acetylene in air at 295 K. *The Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94**(9): p. 3644-3648.

**Partie2 : Cinétique chimique de
réaction d'attachement électronique à
basse température avec la technique
CRESU**

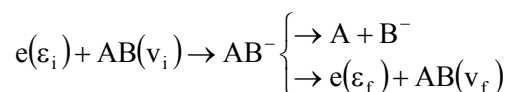
II.2. Cinétique chimique de réaction d'attachement électronique à basse température avec la technique CRESU

II.2.1. Introduction

Dans le cadre des études de la réactivité des électrons avec des molécules neutres, il est important de savoir le type de la réaction ainsi que ses produits pour remonter à sa nature. Selon que ces électrons sont énergétiques ou pas on peut avoir deux types de réactions d'attachement électroniques : dissociatif ou non dissociatif [1-3].

Le processus d'attachement non dissociatif est principalement régi par une réaction à trois corps où la densité en molécule relaxante, qu'est généralement le gaz porteur, et donc la pression est importante pour stabiliser le produit métastable formé conduisant par la suite à la formation d'un ion négatif.

Le processus d'attachement dissociatif, lors d'une collision entre un électron et une molécule, correspond à un échange d'énergie entre le mouvement électronique et le mouvement de vibration des noyaux de la molécule. Le modèle résonant décrit le processus d'attachement dissociatif d'une molécule AB par la formation d'un état intermédiaire résonant AB^- du système $\{\text{AB} + \text{électron}\}$ en interaction. Au bout d'un certain temps fini, soit l'électron se détache de AB^- en laissant la molécule AB dans un état vibrationnellement excité, soit, si ce temps est suffisamment long, l'anion AB^- se dissocie en $\text{A} + \text{B}^-$. Ceci peut se résumer de la manière suivante :



ε et v sont respectivement l'énergie de l'électron et l'état quantique de la molécule. i caractérise l'avant et f l'après réaction.

Dans le cadre de cette thèse je me suis intéressé à l'étude d'attachement électronique à basse température (40K-170K) sur la molécule polyatomique de Trichlorure de Phosphoryle (POCl_3) par le biais de la technique CRESU. Cette molécule a déjà fait l'objet de nombreuses études tant sur le plan expérimental que théorique à des températures plus hautes que dans ce travail ($T \geq 200\text{K}$). Dans leurs travaux, Miller et al, Shuman et al et Van Doren et al ont déterminé expérimentalement les constantes de vitesses dans la plage de température de 300-1210K par la technique FALP (Flowing-Afterglow Langmuir Probe) et HT-FALP (High Temperature FALP) [2, 4, 5]. Ils ont aussi confirmé les voies de sorties observés par des calculs de théorie d'attachement électronique pour les rapports de branchements [6]. L'étude de cette réaction est par conséquent fort intéressante à explorer vers les plus basses températures pour définir une tendance du comportement du coefficient d'attachement électronique d'une part et pour expliquer le mécanisme réactionnel d'autre part. La figure II.2.1 montre la structure de la molécule POCl_3 .

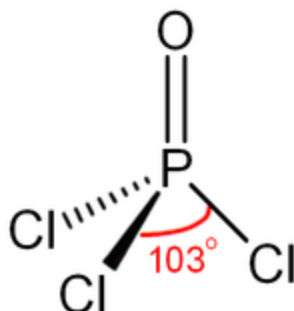
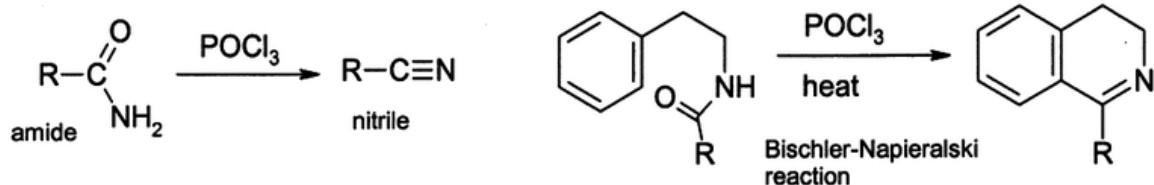


Figure II.2.1 Schéma descriptif de la structure de la molécule de POCl_3 neutre

L'utilisation la plus importante du POCl_3 est dans la fabrication d'esters triarylphosphate [7] tels que le phosphate de triphényle et tricrésylphosphate. Ces esters sont utilisés fréquemment en tant que retardateurs de flamme, additifs pour certains combustibles, plastifiants, ou encore insecticides [8]. D'autres esters trialkyles tels que le phosphate de tributyle sont utilisés comme liquide d'extraction liquide-solvants comme par exemple dans les traitements de déchets nucléaires. Dans l'industrie des semi-conducteurs, POCl_3 est utilisé comme une source de phosphore liquide non toxique dans les processus de diffusion. Le phosphore agit comme un dopant utilisé pour créer des couches de type N sur une plaquette de silicium.

En chimie, POCl_3 est largement utilisé comme agent déshydratant, par exemple dans la conversion des amides en nitriles, ainsi que dans certains processus de cyclisation d'amides aryle.



Malgré son utilisation dans de nombreux procédés industriels, comme nous venons brièvement de le voir, la chimie en phase gazeuse de POCl_3 y compris les réactions ion-molécule et électron-molécule n'est pas bien étudiée malgré sa pression de vapeur relativement grande dans sa phase liquide stable. La structure du POCl_3 neutre est tétrahydrigue avec un groupe PCl_3 pyramidal [9, 10].

La deuxième partie de ce chapitre est composée d'abord d'une présentation du dispositif CRESU Ion-Molécule et de la procédure expérimentale utilisée, suivront, ensuite, les résultats, l'analyse et la discussion de la cinétique d'attachement électronique et des produits de réactions par spectrométrie de masse.

II.2.2. Modélisation d'un écoulement supersonique

Avant de lister les techniques d'obtention d'écoulements froids dont font partie les écoulements supersoniques, je commencerais par un bref rappel de quelques équations utiles pour modéliser une détente supersonique isentropique. En effet, elles sont toutes fondées sur la détente adiabatique d'un gaz d'un réservoir vers une chambre à plus basse pression. L'énergie interne des molécules avant la

détente est convertie en énergie cinétique pendant la détente ce qui permet de créer un écoulement supersonique extrêmement froid.

II.2.2.1. Vitesse du son et nombre de Mach

La vitesse du son tient un rôle central dans la théorie des fluides compressibles. Elle relie, comme le montre l'équation II.2.1, la pression p et la masse volumique ρ du fluide. La propagation des ondes acoustiques est un phénomène adiabatique réversible car le milieu recouvre ses caractéristiques thermodynamiques (P , T , n) après le passage de la perturbation acoustique. Pour un gaz, la vitesse du son s'écrit :

$$a^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \quad (\text{II.2.1})$$

L'indice S rappelle que le processus est adiabatique et réversible, *i.e.* isentropique. L'équation d'état du gaz parfait :

$$\frac{P}{\rho} = rT \quad (\text{II.2.2})$$

combinée à la loi de Laplace (valable pour l'évolution isentropique d'un gaz parfait) :

$$\frac{P}{\rho^\gamma} = \text{cste} \quad (\text{II.2.3})$$

conduit à l'expression de la vitesse du son d'un gaz parfait

$$a^2 = \gamma \cdot r \cdot T$$

où T est la température (K), r est la valeur massique de la constante des gaz parfaits définie par $r = R/W$ (où $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ est la constante universelle des gaz parfaits et W est la masse molaire du gaz) et γ est le rapport des chaleurs spécifiques à pressions et volume constants du gaz. Les effets liés à la compressibilité du gaz, c'est-à-dire l'influence des variations des forces de pression sur le volume d'un fluide en déplacement, sont mis en évidence en comparant la vitesse locale du son (*caractéristique statique*) à la vitesse locale u du fluide (*caractéristique dynamique*). On introduit dans ce but le nombre de Mach :

$$M = \frac{u}{a}$$

En combinant les équations, le nombre de Mach s'écrit :

$$M = \frac{u}{\sqrt{\gamma \cdot r \cdot T}} \quad (\text{II.2.4})$$

Il devient alors clair que M^2 est le rapport de deux énergies : l'énergie cinétique d'ensemble du fluide sur l'énergie cinétique liée à l'agitation thermique aléatoire des molécules du fluide pour une température T . Un nombre de Mach élevé correspond au transfert d'une grande quantité d'énergie interne du fluide vers l'énergie cinétique liée à son mouvement d'ensemble dirigé. Ces considérations permettent de distinguer différents régimes d'écoulement suivant le nombre de Mach. En outre, pour des écoulements où $M < 0,2$, un calcul de vitesse fait en considérant le fluide incompressible ne diffère pas de plus de 1% de la valeur trouvée en prenant en compte la compressibilité. C'est la raison pour laquelle on distinguera au sein du régime subsonique, la plage des écoulements incompressibles et celle des écoulements où les effets de la compressibilité due au mouvement du fluide peuvent être négligés. La Figure II.2.2 résume de façon schématique les conclusions de cette discussion sur les effets de compressibilité pour un écoulement d'air.

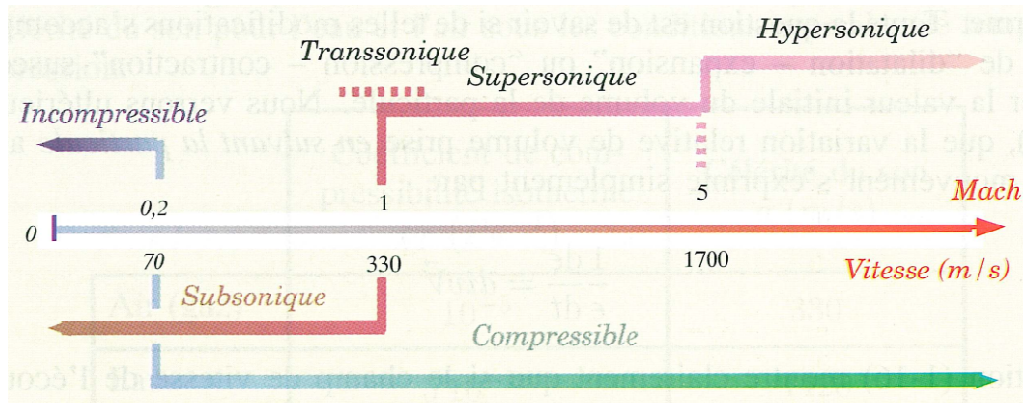


Figure II.2.2 Divers régimes d'écoulement de l'air en fonction du nombre de Mach [11].

II.2.2.2. Équation de conservation

Pour un écoulement monodirectionnel en régime permanent, en l'absence de forces de frottement, sans échange de travail ni de chaleur avec l'extérieur, et en négligeant les forces de pesanteur, les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie sont données par les équations suivantes :

$$Q_m = \rho \cdot u \cdot A$$

$$\frac{dP}{dx} + \rho \cdot u \cdot \frac{du}{dx} = 0$$

$$h + \frac{u^2}{2} = h_0$$

(II.2.5)

Q_m est le débit massique du fluide à travers la section A, h est l'enthalpie massique du fluide en un point où sa vitesse est u , h_0 est son enthalpie massique totale, ou enthalpie d'arrêt, c'est-à-dire la valeur de son enthalpie en un point où sa vitesse est nulle. En pratique, elle représente donc l'énergie, disponible dans un fluide au repos stocké dans un réservoir, susceptible d'être transformée en énergie cinétique. L'enthalpie tient implicitement compte du travail des forces de pression extérieures

responsables de la mise en mouvement du fluide. Autrement dit, l'enthalpie est la fraction d'énergie interne du fluide susceptible d'être convertie en énergie cinétique. Pour un gaz parfait,

$$h = c_p T + \text{cste}$$

où

$$c_p = \gamma \cdot r / (\gamma - 1)$$

est la capacité calorifique massique du gaz à pression constante. Dans ce cas, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$c_p T + \frac{u^2}{2} = c_p T_0 \quad (\text{II.2.6})$$

où T_0 est la température d'arrêt. Cette équation montre que la mise en vitesse adiabatique d'un gaz s'accompagne d'un abaissement de sa température. Cet abaissement peut être considérable, au point d'approcher le zéro absolu. De plus, dans certaines conditions, liées au phénomène de sursaturation, la condensation du gaz peut être évitée ou du moins très fortement limitée. Un tel milieu gazeux ultra froid offre d'intéressantes perspectives pour l'étude de la réactivité d'espèces chimiques dans des conditions contrôlées.

Quand l'intégralité de l'enthalpie disponible a été transformée en énergie cinétique, l'écoulement atteint sa vitesse limite u_∞ :

$$u_\infty = \sqrt{2 \cdot h_0} = \sqrt{2 \cdot c_p \cdot T_0}$$

Les régimes de très haute vitesse qui caractérisent l'hypersonique (plusieurs km/s) sont atteints en chauffant les gaz de réservoir à plusieurs milliers de kelvin.

Enfin, la combinaison des équations II.2.4 et II.2.6 permet d'introduire le nombre de Mach local de l'écoulement dans l'équation de conservation de l'énergie :

$$\frac{T}{T_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma - 1}{2} \cdot M^2\right)} \quad (\text{II.2.7})$$

II.2.2.3. Écoulements isentropiques

En dehors des couches limites qui se développent près d'une paroi matérielle ou à l'interface entre deux gaz de même pression statique mais de vitesses différentes, et en dehors des ondes de choc, les transferts thermiques et les effets de viscosité du gaz peuvent être négligés. L'approximation isentropique peut alors être utilisée pour décrire l'évolution de l'écoulement. Les équations II.2.2, II.2.3 et II.2.7 donnent accès à la pression, à la masse volumique et à la densité n de chaque point de l'écoulement caractérisé par son nombre de Mach local :

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma = \left(\frac{n}{n_0} \right)^\gamma = \left(\frac{a}{a_0} \right)^{\frac{2\gamma}{\gamma-1}} = \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{II.2.8})$$

Les quantités T_0 , P_0 , n_0 , ρ_0 et a_0 correspondent aux conditions d'arrêt isentropique ou conditions de réservoir, toute l'énergie disponible, en négligeant la pesanteur, est définie par ces conditions génératrices. De telles conditions sont essentielles car si le mouvement du gaz est isentropique, elles se retrouveront en tout point du champ où la vitesse sera localement nulle, c'est-à-dire qu'il suffit d'arrêter l'écoulement de façon isentropique pour retrouver ces conditions. On obtient alors l'évolution de l'ensemble des paramètres thermodynamiques :

$$\begin{aligned} \frac{P}{P_0} &= \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2 \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \\ \frac{\rho}{\rho_0} &= \frac{n}{n_0} = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2 \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}} \\ \frac{a}{a_0} &= \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma-1}{2} \cdot M^2 \right)^{\frac{1}{2}}} \end{aligned} \quad (\text{II.2.9})$$

II.2.2.4. Effets liés à la compressibilité du fluide

Un fluide compressible subsonique se comporte qualitativement comme un fluide incompressible. Une réduction de la section de passage A implique une augmentation de sa vitesse pour que son débit massique soit conservé (voir équation II.2.5). À l'inverse, une augmentation de sa section de passage provoque une diminution de sa vitesse. En régime supersonique, notre sens commun est battu en brèche car l'accélération du gaz s'accompagne d'une chute de sa masse volumique qui doit être compensée par une augmentation de la section de passage pour que le débit massique soit conservé. Cet effet, lié à la compressibilité du fluide, se démontre à partir de la forme différentielle de l'équation de continuité II.2.5 :

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{dA}{A} + \frac{du}{u} = 0 \quad (\text{II.2.10})$$

combinée à l'équation de conservation II.2.5 de la quantité de mouvement et aux équations II.2.1 et II.2.4, Il en résulte les deux équations suivantes [12] :

$$\frac{dA}{A} = (M^2 - 1) \cdot \frac{du}{u}$$

$$\frac{dP}{P} = \gamma \frac{d\rho}{\rho} = \gamma \frac{dn}{n} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{dT}{T} = -\gamma \frac{M^2}{M^2 - 1} \cdot \frac{dA}{A}$$

(II.2.11)

Les équations II.2.11 montrent l'existence de deux comportements différents suivant le signe de $(M^2 - 1)$. La valeur critique $M^* = 1$ marque la transition entre les régimes subsonique et supersonique.

Ce résultat permet d'énoncer le premier théorème d'Hugoniot qui affirme qu'un écoulement ne peut être accéléré au-delà de la vitesse du son que si sa section de passage devient croissante. Ceci explique le profil convergent-divergent des tuyères de Laval. La partie convergente accélère le fluide subsonique, mais, si la vitesse du son n'est pas atteinte au col, le fluide décélère dans la partie divergente. Par contre, si la vitesse du son est atteinte au col, le fluide est accéléré dans la partie divergente et sa température continue à baisser. Pour un jet « libre », l'orifice de sortie joue le rôle de col. Dans ce cas encore, le comportement du fluide en aval du col (dans la chambre de détente) dépend du Mach atteint en ce point. Si le Mach au col est inférieur à 1, la pression de la chambre qui se propage à la vitesse du son va influencer sur la pression du gaz au niveau de sa section de sortie. Les deux pressions vont s'équilibrer et le gaz éjecté va former un jet extrêmement collimaté dans la chambre de détente. Par contre, si le Mach au col est égal à 1, la pression en ce point sera supérieure à celle de la chambre et le gaz cherchera à atteindre l'équilibre mécanique en formant une expansion « libre » qui va provoquer sa mise en régime supersonique.

dA	$M < 1$	$M > 1$
$dA < 0$	$dM > 0$	$dM < 0$
	$du > 0$	$du < 0$
	$dp < 0$	$dp > 0$
$dA > 0$	$dM < 0$	$dM > 0$
	$du < 0$	$du > 0$
	$dp > 0$	$dp < 0$

Tableau II.2.1 Effets de la variation de la section de passage suivant le régime d'écoulement.

Le caractère sonique d'un écoulement isentropique est associé à un minimum de la section de passage que l'on appelle un col (deuxième théorème d'Hugoniot). On montre que :

$$\frac{dA}{dM} = \frac{(M-1) \cdot (M+1)}{2 + (\gamma-1) \cdot M^2} \cdot \frac{A}{M} \quad (\text{II.2.12})$$

ce qui implique $dA/dM = 0$ si et seulement si $M = 1$. En ce point où l'écoulement est sonique, les paramètres thermodynamiques sont qualifiés de « critiques » et repérés par un astérisque, ils se déduisent des équations II.2.7 et II.2.9 :

$$\frac{T^*}{T_0} = \frac{2}{\gamma + 1}$$

$$\frac{p^*}{p_0} = \left(\frac{\rho^*}{\rho_0} \right)^\gamma = \left(\frac{n^*}{n_0} \right)^\gamma = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{II.2.13})$$

Comme nous l'avons dit, un écoulement « choqué », c'est-à-dire qui a atteint la vitesse du son au col, ne peut plus subir l'influence du milieu aval. Dans ces conditions son débit massique ne peut dépendre que des conditions amont, on démontre facilement à partir de l'équation II.2.5 de continuité du débit appliquée au point où l'écoulement est sonique ($M^*=1$) que :

$$\dot{m} = P_0 \cdot A^* \left[\frac{\gamma}{r \cdot T_0} \cdot \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{(\gamma+1)}{(\gamma-1)}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.2.14})$$

Sous réserve que l'écoulement soit sonique au col, cette relation est particulièrement utile pour accéder à la section A^* du col (à condition de mesurer le débit massique, la pression et la température du réservoir).

II.2.3. Méthodes d'obtention d'écoulements froids

Avant de décrire en détail la technique CRESU, utilisée pour l'étude des réactions à très basses températures réalisées au cours de cette thèse, il est intéressant de comparer les différentes techniques permettant l'obtention de basses températures (< 200 K). La majeure partie des techniques de refroidissement a été développée pour l'étude des réactions ions-molécules en phase gazeuse [13, 14]. On peut les répartir essentiellement en deux catégories : les techniques de refroidissement cryogénique et les techniques utilisant des écoulements supersoniques.

II.2.3.1. Méthodes cryogéniques

Cette technique fait appel au refroidissement d'une enveloppe autour d'une cellule statique ou d'un réacteur en écoulement très lent. Suivant la température que l'on désire, la double paroi est refroidie soit avec de l'azote liquide (jusqu'à 77 K), soit grâce à de l'hélium liquide (jusqu'à 4 K).

Le plus souvent, on utilise un gaz porteur inerte dont la température est abaissée par collisions sur les parois. Le gaz réactant et le coréactant sont introduits en même temps que le gaz porteur mais en plus faible quantité et sont refroidis par collisions avec les parois et le gaz porteur. Le principal problème de ces techniques est la condensation des réactants et coréactants sur les parois du réacteur refroidi. Ceci limite fortement l'étude des réactions entre espèces neutres dans ce type de dispositif car on ne peut pas connaître précisément la concentration des gaz si une partie a condensé sur les parois du dispositif. Dans ce genre de réacteur, le gaz étant statique ou animé d'un mouvement lent, on dispose de plus de temps pour effectuer des mesures de cinétique. Cette technique permet alors de déterminer des constantes de vitesse largement inférieures à $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ce qui, comme nous le verrons par la suite, n'est pas compatible avec notre gamme de mesures pour les réactions d'attachement électronique qui sont beaucoup plus rapides.

II.2.3.2. Jets libres supersoniques

L'obtention d'un jet libre supersonique est en principe très simple. En effet, la technique consiste à stocker, dans un réservoir en surpression (de pression P_0), une masse de fluide de vitesse nulle et de température donnée T_0 . Sa mise en mouvement se fait alors par détente à travers un orifice (circulaire, rectangulaire, ...), qui joue le rôle de col, dans une chambre maintenue à basse pression, P_{ch} , par un groupe de pompage. Le simple perçage d'un orifice circulaire ou l'usinage d'une fente aux lèvres parallèles suffit à générer ce type d'écoulement. Il est de ce fait couramment utilisé en spectroscopie. Sous l'effet de la différence de pression $P_{ch} - P_0$ imposée, le gaz accélère. Le comportement du fluide en aval du col (dans la chambre de détente) dépend du nombre de Mach atteint en ce point. Un écoulement supersonique n'est pas en mesure de « percevoir » le milieu dans lequel il se déplace car les informations en provenance de ce milieu se propagent à une vitesse moindre.

L'écoulement supersonique ne peut par conséquent pas être modifié par des ondes de pression en aval. On comprend en particulier pourquoi en soufflerie une baisse de pression du milieu en aval ne peut induire une augmentation du débit massique d'un écoulement supersonique (alors que c'est le cas pour un écoulement subsonique). La condition nécessaire à la création d'une détente supersonique consiste à maintenir la pression de chambre, P_{ch} , inférieure à la pression critique au col. Le rapport $\frac{P_{ch}}{P_0}$ est calculé à partir de l'équation II.2.13. L'écoulement supersonique qui s'en suit est appelé jet libre. Une simulation numérique effectuée par A. Benidar, membre de l'Équipe Astrochimie Expérimentale, et s'appuyant sur un code de résolution des équations de Navier-Stokes (logiciel MBCNS [15]) montre la morphologie de ce type d'écoulement (cf. Figure II.2.3).

Les conditions physiques dans ce type de jet sont très différentes suivant les portions du jet considérées. Sous l'effet de la détente, les lignes de courant s'incurvent vers l'extérieur, la pression devient plus faible que celle du gaz résiduel qui l'entoure. Le gaz résiduel génère des ondes de compression qui s'accumulent pour former une onde de choc oblique qui recomprime le gaz et le défléchit vers l'axe du jet. Les ondes de choc obliques convergent vers l'axe du jet jusqu'à se croiser pour former une intersection de Mach (Onde de choc droite) et ensuite diverger en deux nouvelles ondes de choc obliques.

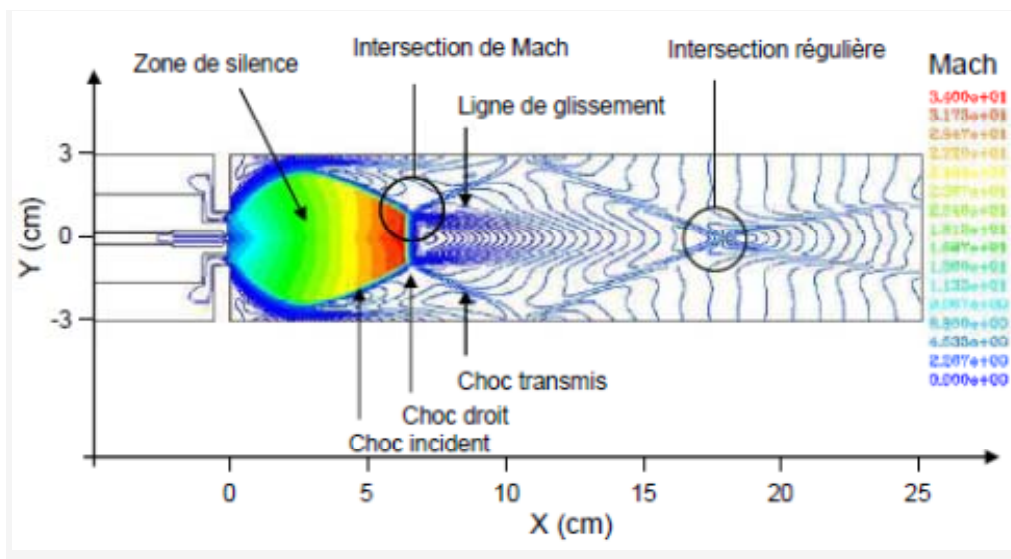


Figure II.2.3 Simulation (A. Benidar) du nombre de Mach d'un jet d'argon fortement sous-détendu, c.-à-d. pour lequel la pression en section de sortie est grande devant la pression de la chambre (dans le cas présent ce rapport est de 435). La simulation fait apparaître un réseau complexe d'ondes de choc droites et obliques et de lignes de glissement.

La visualisation des ondes de choc sur ce type de cartographie est aisée car elles sont toujours associées à de très forts gradients liés à leur extension spatiale très réduite. En d'autres termes, une onde de choc provoque de très importants changements thermodynamiques (fort gradient de pression et de température) et cinétiques sur une longueur qui n'excède pas quelques libres parcours moyens [16, 17]. La région entourée par ces zones de chocs et où le jet se déplace à une vitesse supersonique est appelée la zone de silence. C'est la zone la plus intéressante pour des expériences de physico-chimie en raison de son uniformité en densité, vitesse et température. Du point de vue de la cinétique, elle est malheureusement souvent très courte et son uniformité très réduite (cf. Figure II.2.3) ce qui laisse peu de temps hydrodynamique à des mesures. De plus, du fait de la faible densité, les collisions sont peu fréquentes, la relaxation collisionnelle d'un complexe excité n'est donc pas très efficace. Tous ces inconvénients ne font pas des jets libres des réacteurs idéaux pour les études de cinétique et en particulier pour la cinétique des neutres qui met en jeu des réactions lentes. Certaines réactions ion-molécules, plus rapides de 3 à 4 ordres de grandeurs typiquement ont cependant pu être mesurées [18-20]. En effet, ces réactions sont souvent exothermiques sans barrière d'énergie et où les forces électrostatiques présentes permettent des interactions plus fortes.

En revanche, d'un point de vue spectroscopique, cette technique permet d'obtenir des températures extrêmement basses, inférieures au Kelvin, ce qui est très intéressant pour des mesures haute résolution [21], car le faible taux de collisions limite les interactions entre molécules et les basses températures diminuent la largeur Doppler des raies permettant ainsi d'obtenir des spectres « moins difficiles » à analyser.

II.2.3.3. Faisceaux moléculaires croisés

La technique d'expansion est la même que celle utilisée dans un jet libre mais un écorceur est placé dans la zone d'expansion supersonique suivi d'un collimateur (Figure II.2.4). Ceci permet alors de sélectionner uniquement les molécules ayant des trajectoires parallèles ou quasi parallèles à l'axe du jet et ayant une distribution en vitesse très étroite.

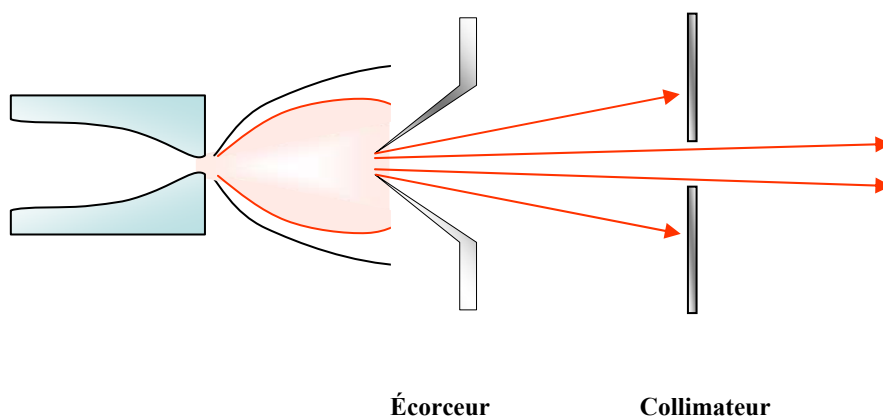


Figure II.2.4 Faisceau moléculaire

Le faisceau produit possède l'avantage d'être directionnel mais souffre des mêmes inconvénients que les jets libres : il n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Cette technique ne produit donc pas directement des basses températures, les faisceaux moléculaires sont par exemple utilisés pour des études de dynamique réactionnelle. Plusieurs équipes utilisant les techniques de faisceaux moléculaires croisés s'intéressent à l'astrochimie comme celle du Pr. M. Costes [22] à Bordeaux, du Pr. R.I. Kaiser [23] à Hawaï, ou celle du Pr. P. Casavecchia [24] à Perugia. Deux faisceaux moléculaires sont utilisés pour provoquer des collisions entre réactants ayant des vitesses et des angles de collisions parfaitement connus. L'énergie de collision entre deux réactants s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_C = \frac{1}{2} \mu (v_1^2 + v_2^2 + 2 v_1 v_2 \cos \theta)$$

Avec μ la masse réduite, v_1 et v_2 les vitesses des deux faisceaux moléculaires et θ leur angle d'intersection. En faisant varier les vitesses des faisceaux ainsi que l'angle de collision, il est possible d'obtenir de faibles énergies de collisions à défaut de basses températures.

Les produits de collisions sont ensuite récoltés et analysés via un spectromètre de masse pouvant tourner dans le plan de collisions afin d'obtenir la répartition angulaire des diverses molécules après collision. Cette technique permet de déterminer des sections efficaces de collision pour différentes énergies E_C , mais pour déterminer une constante de vitesse globale il faudrait intégrer ces sections efficaces en supposant une distribution en énergie de Maxwell-Boltzmann. Cette technique est cependant très complémentaire des mesures de cinétique puisqu'elle permet tout d'abord de déterminer les produits de réactions mais surtout les rapports de branchement des différentes voies de réactions possibles, ce qui n'est pas actuellement faisable avec le dispositif CRESU-Ion Molécule.

II.2.3.4. Écoulements supersoniques uniformes en tuyère de Laval

La détente du gaz se fait ici à travers une ouverture à section variable appelée tuyère de Laval. Contrairement à une détente par jet libre, l'écoulement est guidé par le profil de la partie divergente de la tuyère (en aval du col) ce qui permet d'obtenir un jet directionnel où la zone d'uniformité (pression, température, densité et vitesse) correspond à plusieurs dizaines de centimètres. Comme on peut le voir sur la Figure II.2.5, une tuyère de Laval est un objet à symétrie axiale résultant de l'association d'une

partie convergente et d'une partie divergente, la zone de section la plus faible étant appelée col de la tuyère.

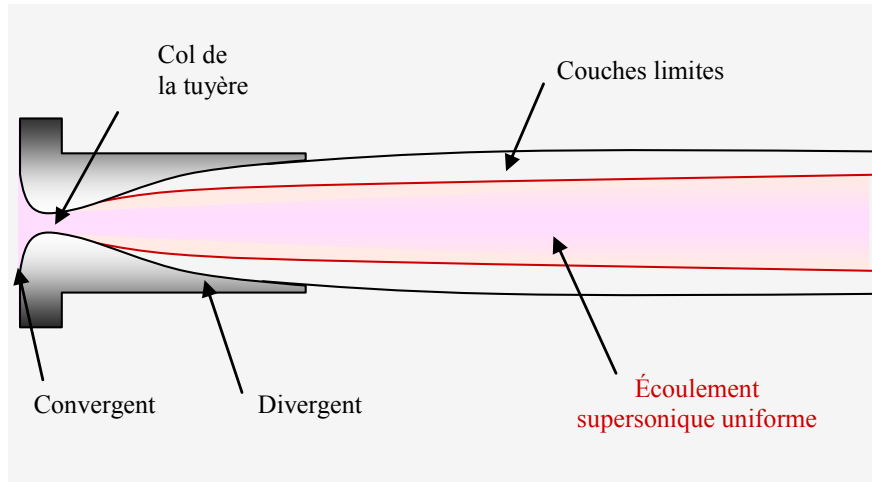


Figure II.2.5 Tuyère de Laval et écoulement supersonique uniforme.

Dans un premier temps le gaz est accéléré dans la partie convergente, mais reste dans un régime subsonique ($M < 1$). D'après le théorème d'Hugoniot développé précédemment, on montre que le point singulier qui représente le changement de signe de la variation de la section de passage se trouve au niveau du col. Or, en ce point se produit un changement de régime, le gaz devient donc sonique ($M = 1$). Maintenant si la différence de pression en ce point (point critique) et la chambre de détente est suffisante pour obtenir des conditions supersoniques, toujours d'après le Théorème d'Hugoniot, le gaz devient supersonique dans la partie divergente. D'après les lois qui régissent le comportement des écoulements de fluide compressible en régime supersonique, on sait qu'une augmentation du nombre de Mach dans une section de diamètre croissant induit une baisse de la pression dans l'écoulement.

En sortie de tuyère, plusieurs scénarii deviennent donc possibles concernant le devenir de l'écoulement qui a atteint une vitesse et une pression dépendantes du profil de la tuyère et des conditions génératrices du réservoir (P_0 , T_0).

Cas n°1 :

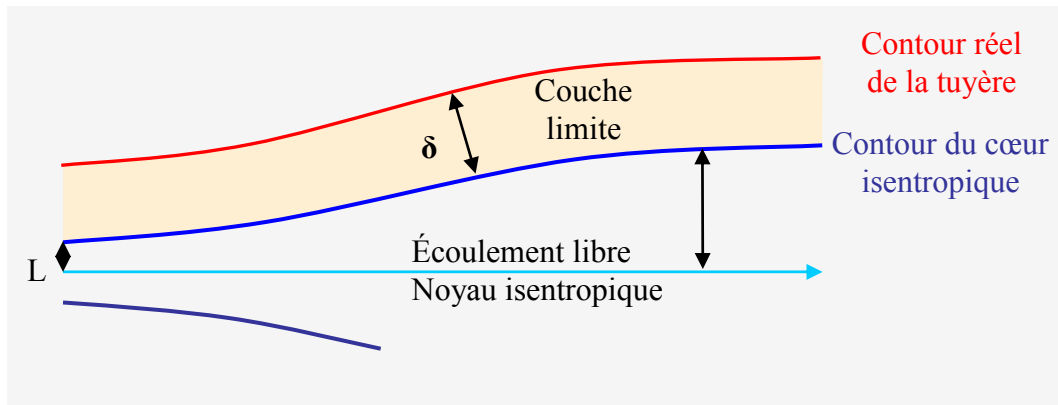
La pression statique dans le jet est inférieure à la pression de la chambre. Dans ce cas, l'adaptation aura lieu par recompression de l'écoulement par l'intermédiaire d'une onde de choc oblique prenant naissance sur le bord de la sortie de la tuyère. Cette onde choc oblique va entraîner une déflexion des lignes de courant les plus extérieures vers l'axe du jet et donc se poursuivre par une succession de faisceaux de détentes et de chocs obliques réfléchis délimitant ainsi des zones appelées cellules. Plus la différence de pression sera importante, plus l'angle de recompression de l'onde de choc oblique sera important, entraînant une augmentation de la fréquence des cellules, pouvant même aller jusqu'à la formation d'une onde choc droite et à la remontée de cette onde de choc dans la tuyère.

Cas n°2 :

La pression statique dans le jet est supérieure à la pression de la chambre. On assistera à la détente de l'écoulement et donc à l'apparition d'un faisceau de détente sur les bords de la sortie de la tuyère. Comme pour le cas précédent, il s'ensuivra une réflexion de ces ondes de raréfaction en onde de choc oblique et ainsi de suite jusqu'à l'amortissement du jet et sa destruction.

Cas n°3 :

La pression statique dans le jet est égale à la pression de la chambre. Ainsi le fluide en sortie de tuyère n'est soumis à aucune fluctuation de pression, on parle d'écoulement « adapté ». Le fluide entraîné par son inertie glisse dans le gaz résiduel de la chambre. L'écoulement prend la forme d'un jet collimaté dont les bords sont des surfaces de glissement à l'interface avec le gaz résiduel de la chambre. C'est sur ce troisième cas que repose le principe de fonctionnement des écoulements uniformes. Dans ces conditions, l'écoulement généré correspondra à une évolution isentropique (c.-à-d. adiabatique et réversible) tout au long de la détente. En tout point de cette zone d'uniformité, les paramètres thermodynamiques (température, pression, densité) et la vitesse restent constants et sont définis par les équations (II.2.9), décrites dans la section II.2.2. Cependant, ce noyau isentropique est entouré d'une zone d'irréversibilité engendrée par les forces de frottement dues à la viscosité du gaz à l'interface entre le cœur isentropique et les parois (dans la tuyère) ou le gaz résiduel (dans la chambre de détente). En effet, sur les bords de l'écoulement, où la vitesse devient nulle, se forme une zone appelée «couche limite» où apparaissent de forts gradients de vitesse, de température et de densité :



Pour différentes raisons que nous allons exposer, il est intéressant le nombre de Reynolds :

$$R_e = \frac{\rho v L}{\eta}$$

Avec ρ la masse volumique du gaz, v la vitesse de l'écoulement, η la viscosité dynamique du gaz et L une longueur caractéristique de l'écoulement.

On peut démontrer que l'épaisseur δ de la couche limite sera minimisée pour un nombre de Reynolds grand :

$$\frac{\delta}{L} \propto \frac{1}{\sqrt{R_e}}$$

Or, le nombre de Reynolds peut être interprété comme le rapport entre les forces d'inertie et les forces de viscosité. De ce fait, on peut démontrer qu'il est directement proportionnel au débit massique de la tuyère tel que :

$$Q_m = \rho \cdot v \cdot S \propto \rho \cdot v \cdot L^2 = R_e \cdot \eta \cdot L$$

$$d'où \quad Q_m \propto R_e \cdot \eta \cdot L$$

$$\text{et} \quad \frac{\delta}{L} \propto R_e^{-\frac{1}{2}} \propto \left(\frac{\eta \cdot L}{Q_m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Le débit massique est, au travers de son influence sur le nombre de Reynolds, un paramètre important pour l'obtention d'écoulements de bonne qualité car il détermine à la fois l'épaisseur de la couche limite mais aussi la longueur d'uniformité du jet. En effet, plus le débit massique sera grand plus la quantité de mouvement sera importante et ainsi le jet «s'enfoncera» profondément dans le gaz résiduel de la chambre avant d'être «dissipé» sous les effets de la couche limite. Aussi, le rapport δ/L doit être le plus petit possible car le transfert de quantité de mouvement, qui a lieu au sein de la couche limite, ralentit le fluide. Si l'épaisseur de couche limite devient grande devant le rayon isentropique, ce transfert se fera d'autant plus rapidement réduisant le cœur isentropique plus vite. La longueur de la zone d'uniformité est appelé « longueur utile », mais le plus souvent, on utilise une grandeur normalisée par la vitesse des écoulements : le « temps hydrodynamique ». L'idée d'utiliser des écoulements supersoniques uniformes pour effectuer des études de cinétique à basse température a été développée par B.R. Rowe et ses collaborateurs à partir de 1984 [14, 25]. Cette technique est maintenant connue sous le nom de technique CRESU pour *Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme*. Elle consiste donc en l'utilisation d'une tuyère de Laval, qui couplée à de grandes capacités de pompage, génère par une détente isentropique un jet supersonique uniforme sur plusieurs dizaines de centimètres permettant à la colonne de gaz d'atteindre des températures très basses (jusqu'à 20K). La densité, la température et la pression à l'intérieur du jet sont contrôlées par le profil de la tuyère, les conditions de réservoir (P_0 , T_0), le nombre de Mach atteint et le rapport des capacités calorifiques du gaz porteur (« γ » de He, N₂, Ar,...). Généralement, nous travaillons avec $T_0 = 300\text{K}$, $P_0 =$ plusieurs dizaines de mbar, P_{ch} quelques mbar ce qui permet d'obtenir des densités de l'ordre de 10^{16} - 10^{17} molécules.cm⁻³ assurant ainsi un état d'équilibre thermodynamique partiel dans le jet.

II.2.4. Dispositif expérimental

II.2.4.1. Principe et fonctionnement du CRESU Ion-Molécule à Rennes

L'étude d'attachement électronique sur la molécule POCl₃ est effectuée à l'aide de l'appareillage CRESU que nous nous proposons de décrire dans la suite. Ce dispositif a été récemment utilisé pour des réactions d'attachement électronique où il a été décrit [26]. Cependant on développera dans ce qui suit son principe tout en mentionnant quelques rénovations au niveau de la détection des ions.



Figure II.2.6 Photographie du dispositif CRESU Ion-Molécules utilisé à Rennes

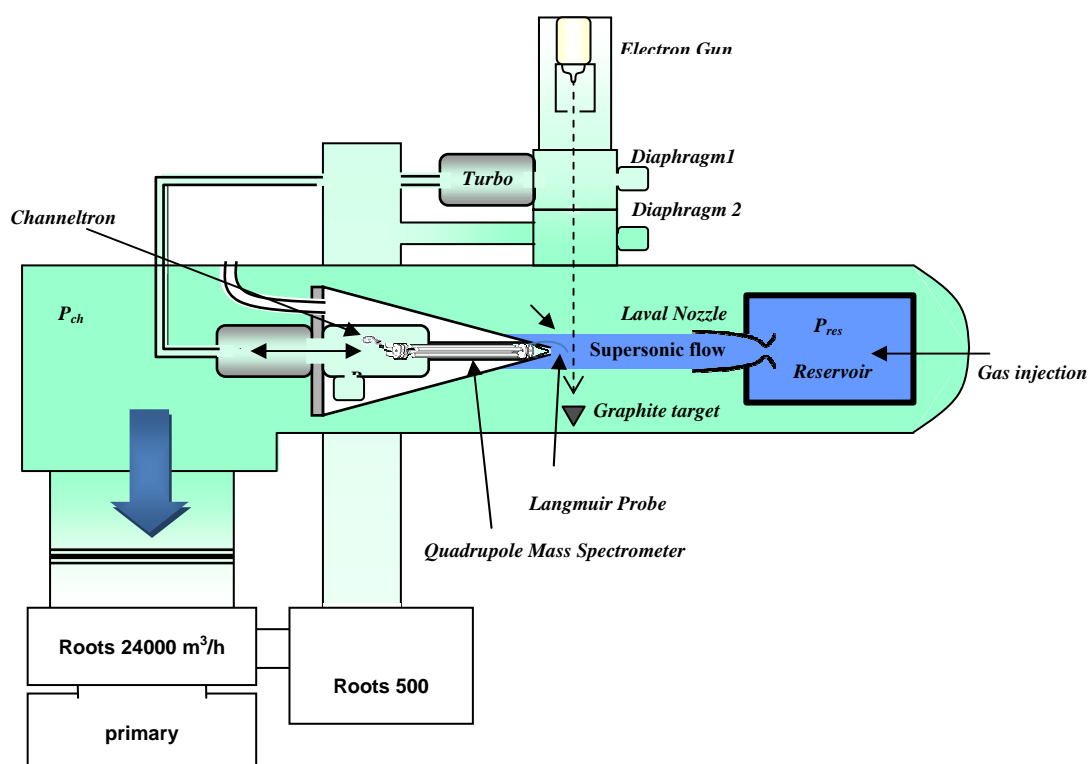


Figure II.2.7 Dispositif CRESU Ion-Molécules

Le dispositif expérimental (Figure II.2.7) est constitué d'un caisson en inox (2.5 m de long et 50 cm de diamètre), à l'intérieur duquel se trouvent disposés sur un même axe une tuyère de Laval fixée sur le réservoir et en vis-à-vis un spectromètre de masse (un quadripôle) amovible couplé à une sonde de Langmuir. Perpendiculairement à cet axe est placé un canon à électrons permettant ainsi la création d'un plasma faiblement chargé en ionisant le jet. L'ensemble est relié à un groupe de pompage conséquent pour maintenir une basse pression dans la chambre.

L'injection des gaz

Le gaz réactant ainsi que le gaz porteur sont introduits dans le réservoir par des lignes rigides en acier inoxydable ou souples en Téflon. Les gaz arrivent par l'arrière du réservoir, en différents points, leurs débits sont régulés par un contrôleur de débit massique de marque Mikrolis, Millipore, MKS ou Tylan, dont la calibration a été effectuée régulièrement de manière à minimiser les erreurs sur les concentrations du réactant dont on étudie la cinétique.

Pompage

L'appareillage CRESU proprement dit, est donc composé d'une tuyère de Laval permettant la détente isentropique d'un gaz, initialement dans des conditions dites « génératrices où d'arrêt », dans une chambre à basse pression pompée par un réseau de pompes dont la capacité est modulée simplement par la fermeture d'une vanne papillon permettant ainsi l'accord entre la pression du jet et celle de la chambre. La capacité maximale de pompage est de 24000 m³/h ce qui est un gage de qualité pour l'écoulement compte tenu des débits massiques importants délivrés par les tuyères de Laval, typiquement aux environs de 50 (slm) standard litres.min⁻¹ à Rennes. Dans ce travail de mesures de cinétique basses températures, les mêmes groupes de pompage que dans la partie cinétique à haute température détaillé dans la section II.1.4.6.

II.2.4.2. Production des électrons par Canon à électrons

La création des ions à étudier dans notre système se fait par la technique d'impact électronique. Néanmoins, il existe plusieurs autres méthodes pour la création d'ions : REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization), Photoionisation valables plutôt pour les réactions Ion-Molécules. Dans le cas de notre étude de réaction d'attachement électronique, on a utilisé un canon à électrons pour produire un faisceau électronique de (~12.5 kV). Le canon est monté verticalement au dessus du caisson principal, comme le montre la Figure II.2.8, Il se compose d'un bloc émissif qui a pour but de produire les électrons à partir du chauffage d'un filament. Le faisceau électronique ainsi généré est concentré et guidé par des lentilles magnétiques jusqu'au caisson principal puis il traverse l'axe de l'écoulement pour enfin terminer sa course sur une cible en graphite.

Le bloc émissif

Le principe général, comme le montre la Figure II.2.8, consiste à chauffer un filament de tungstène thorié à 1% de 0.2 mm de diamètre par un courant de chauffe ($i_1 \sim 5A$). Un courant d'électrons ($i_2 \sim 150 \mu A$) est alors émis et ensuite accélérés à travers le Wehnelt (porté à 4.5 kV) et puis l'anode (porté à la masse) pour les concentrer en un point A situé entre les deux. Le courant d'émission est enfin conduit, à travers un deuxième diaphragme (porté à la masse), jusqu'à une cible en graphite pour être mesuré par un ampèremètre.

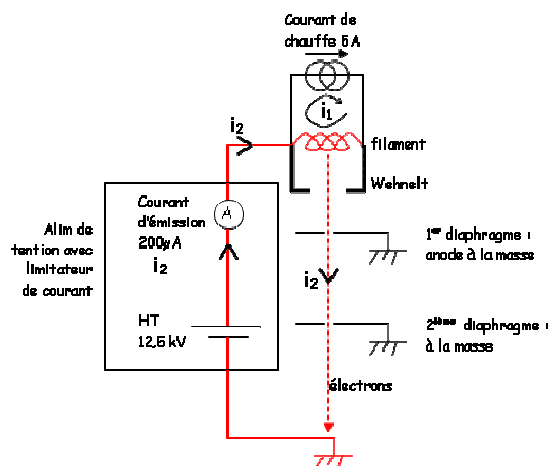


Figure II.2.8 Représentation du schéma électrique des alimentations

Il est important alors, pour éviter tout phénomène de claquage dû à l'utilisation de très hautes tensions (THT), de porter ce bloc émissif à une basse pression ($\sim 10^{-5}$ mbar) au moyen d'une pompe turbomoléculaire de marque Leybold de 400l/s.

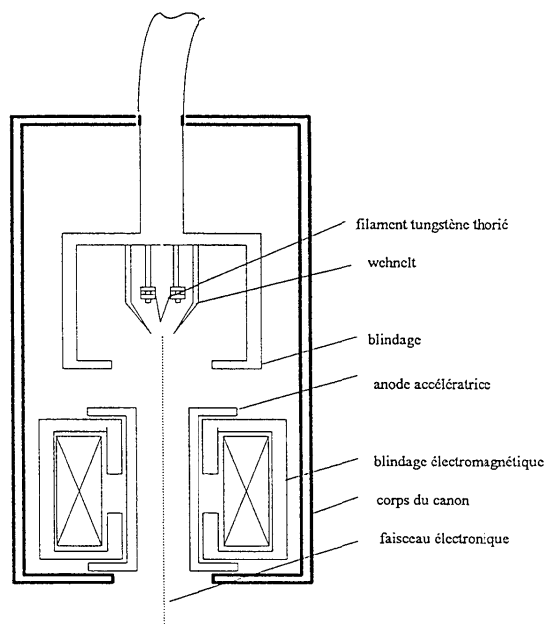


Figure II.2.9 Schéma représentant le bloc émissif du canon à électrons.

Avant de passer dans la chambre principale maintenue à quelques dixième de mbar, la transition entre les deux pressions passe par un étage de pompage différentiel assuré par un Roots (Pfeiffer de 500m³/heure) pour maintenir une pression de l'ordre de 10⁻² mbar en vue de protéger le bloc émissif des remontées des pressions. La déviation du faisceau électronique au niveau des deux diaphragmes se fait au moyen de plusieurs bobines déviateurs (alimentées avec des courant de quelques dizaines de mA) créant un champ magnétique de 1.3×10^{-3} T capable de dévier des électrons de 30 keV. La photographie de la Figure II.2.10 montre l'intersection du jet supersonique (la partie violette correspond à la fluorescence de l'azote le long de l'axe de l'écoulement) avec le faisceau d'électrons (en bleu). Le plasma ainsi crée contient les espèces chargées et des électrons secondaires qui nous permettrons d'étudier les réactions d'attachement électronique sur POCl₃.

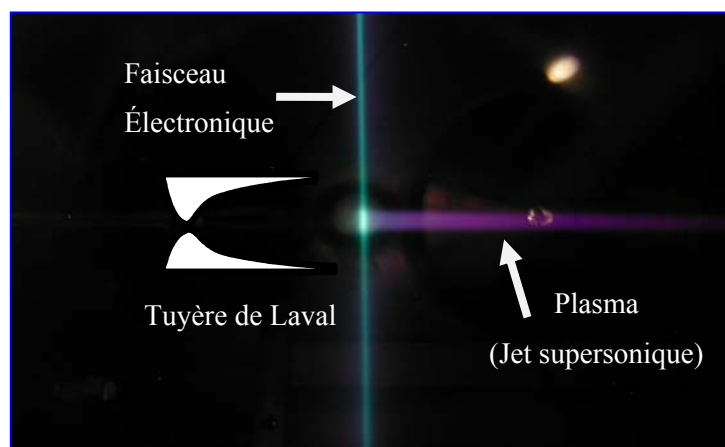


Figure II.2.10 Photographie du croisement du faisceau électronique avec le jet supersonique

Ce plasma est un milieu faiblement ionisé (typiquement 10⁹ électrons/cm³) composé d'espèces chargées positivement et d'électrons formant un ensemble macroscopique neutre. L'ionisation est produite par collision des électrons à haute énergie à 12.5 keV (courant d'émission 200 μ A) (appelés électrons primaires ou électrons chauds) sur les molécules neutres du gaz porteur, formant ainsi : des électrons dont l'énergie est plus faible (3 à 5 eV) appelés électrons secondaires ou froids, des ions avec une énergie encore plus faible (0.2 à 0.5 eV) et des métastables H_e^{*}, N₂^{*} et N^{*} ainsi que des ions comme N₂⁺, He²⁺. Les propriétés physiques d'un plasma ne sont pas directement accessibles et nécessitent de mettre en œuvre des techniques d'analyses dans le but de déterminer certaines grandeurs. Ces méthodes de diagnostics sont fondées sur :

- ✓ La conductivité du plasma, à laquelle on a accès au moyen de sondes électrostatiques ;
- ✓ La réfractivité du plasma qui utilise, pour ce faire, des méthodes hyperfréquences et optiques ;
- ✓ L'émissivité du plasma qui a recours à des techniques radiométriques et spectroscopiques.

Pour étudier la cinétique d'attachement électronique, la densité des électrons secondaires ainsi créés doit être connue. Elle est mesurée au cœur de l'écoulement par une sonde de Langmuir.

II.2.4.3. Sonde de Langmuir

La Figure II.2.11 présente un exemple de sonde installée dans le dispositif CRESU Ion-mol utilisé dans nos expériences.

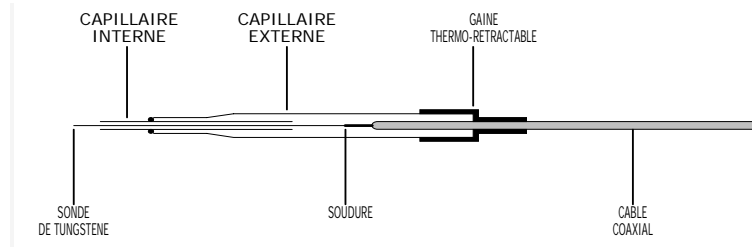


Figure II.2.11 Schéma d'une sonde de Langmuir telle qu'elles sont fabriquées au laboratoire (la sonde est un fil de tungstène doré de diamètre $25\mu\text{m}$ et de longueur $\sim 7.5\text{ mm}$).

L'utilisation de la théorie de la sonde de Langmuir nécessite les hypothèses simplificatrices suivantes :

- ✓ On considère le plasma comme étant infini, homogène et quasiment neutre ($n_e = n_{\text{ion}}$) en l'absence de la sonde.
- ✓ Les fonctions de distribution des vitesses des électrons et des ions est Maxwellienne et permet de définir l'ordre de grandeur de la température des électrons, T_e , et celle des ions T_i .
- ✓ Les libres parcours moyen λ_e et λ_i , respectivement des électrons et des ions, sont grands devant toutes les autres grandeurs caractéristiques.
- ✓ La région avoisinant la sonde est perturbée par la présence d'une charge d'espace dont les limites sont clairement définies. A l'extérieur de cette gaine le potentiel du plasma est considéré constant.
- ✓ L'épaisseur de la gaine est petite devant les dimensions de la sonde de sorte qu'il est possible de négliger les effets de bord.

La Figure II.2.12 décrit le principe d'un montage électrique d'une sonde de Langmuir. L'électrode de référence est, par exemple, une surface en contact avec le plasma ; nous prendrons quant à nous la surface en inox du caisson.

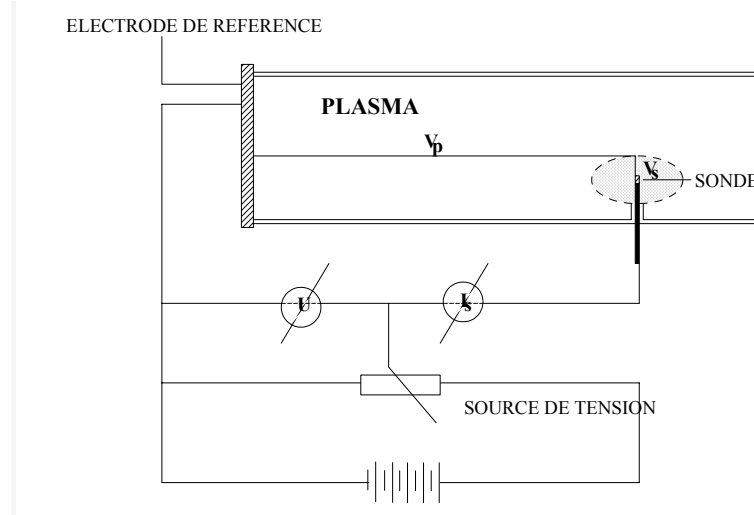


Figure II.2.12 Schéma électrique du montage de la sonde de Langmuir

Le potentiel U , délivré par la source de tension et appliqué entre l'électrode de référence et la sonde, peut se décomposer comme suit :

$$U = V_s + V_p$$

où V_s est la différence de potentielle entre la surface extérieure de la gaine et la surface de la sonde, V_p est le potentiel plasma, c'est-à-dire la tension entre l'électrode de référence et la surface extérieure de la gaine.

II.2.4.3.1. Détermination du courant de sonde

La détermination du courant de sonde repose sur la théorie de Langmuir. Elle ne sera pas détaillée dans ce rapport. Nous nous contenterons de présenter les résultats qui en découlent dans le cas d'une sonde cylindrique de rayon R_s et de longueur L (Schott, 1968 [27]).

$$I(V_s) = \frac{1}{4} n_0 q \bar{v} A_z \frac{R_g}{R_s} \left[\Phi \left(\sqrt{\frac{-\eta}{\left(\frac{R_g}{R_s}\right)^2 - 1}} \right) + \frac{R_s}{R_g} \exp(-\eta) \left\{ 1 - \Phi \left(\sqrt{\frac{-\eta R_g^2}{R_g^2 - R_s^2}} \right) \right\} \right] \quad (\text{II.2.15})$$

avec R_g est le diamètre de la gaine électrostatique autour de la sonde, qui délimite la région où le plasma est perturbé, R_s est le rayon de la sonde cylindrique. Ils sont liés par la relation :

$$R_g = R_s + 1.66 \lambda_D \left(\frac{e |V_p - U|}{k T_e} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{II.2.16})$$

T_e est la température électronique. k est la constante de Boltzmann, e la charge électrique élémentaire et λ_D est la longueur de Debye, définie par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_{e\infty}}}$$

avec $n_{e\infty}$ la densité électronique du plasma non perturbé et ϵ_0 la permittivité absolue du vide.

\bar{v} , la vitesse moyenne des particules définie par l'équation :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

(II.2.17)

A_z , la surface de la sonde :

$$A_z = 2\pi R_s L,$$

Φ , la fonction définie par

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-y^2) dy,$$

η , un paramètre égal à

$$\eta = \frac{eV_s}{kT}$$

II.2.4.3.2. Le potentiel Flottant : U_f

Dans le cas où la sonde n'est pas sous tension, il se forme autour d'elle une charge d'espace. Les électrons étant beaucoup plus légers que les ions, ils vont être plus nombreux que les ions à heurter la sonde. La surface de la sonde se charge alors, négativement repousse les électrons du plasma et attire les ions positifs. Une gaine positive croit autour de la sonde jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse où l'intensité du courant de la sonde est nulle. Le potentiel de la sonde est alors appelé le potentiel flottant V_f , la tension correspondante est $U_f = V_f - V_{ref} = V_f$.

II.2.4.3.3. Le Potentiel Plasma : U_p

Il correspond à la tension appliquée U quand V_s est nulle. Par conséquent, en vertu de la relation (II.2.16) on constate que $R_g = R_s$, ce qui veut dire que la gaine n'existe pas ou, en d'autre terme, que le plasma n'est pas perturbé. Ceci nous permet alors de définir un domaine de tension où on peut calculer le courant de sonde, en effet, un électron ne peut pas être attiré par la sonde que si le potentiel de cette dernière est supérieur au potentiel plasma, on se place alors dans le cas d'un potentiel attractif (ou accélérateur) pour les électrons ($V_s > 0$, i.e. $U > U_p$).

Sur le plan pratique on représente sur la Figure II.2.13 , le schéma du circuit d'alimentation de la sonde de Langmuir.

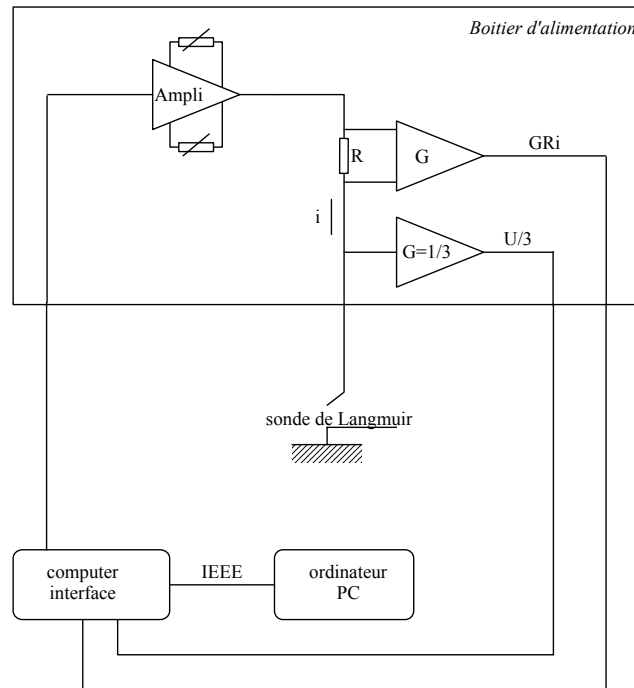


Figure II.2.13 Schéma synoptique de l'alimentation électrique de la sonde de Langmuir.

II.2.4.3.4. Calcul de la densité électronique

Elle est obtenue en se plaçant dans le cas d'un potentiel accélérateur ($U > U_p$). De plus, dans le cas d'une gaine épaisse où le rapport $\frac{R_g}{R_s}$ est très grand devant l'unité, ce qui est notre cas, l'expression (II.2.15) peut se simplifier selon :

$$I(U) = -\frac{1}{4} n_e e \bar{v}_e A_z \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{e}{kT_e} (U - V_p)} \quad (\text{II.2.18})$$

La température électronique T_e est obtenue en se plaçant dans le cas d'un potentiel retardateur ($U < U_p$). T_e est alors donné par :

$$T_e = \frac{e}{k} \frac{1}{\left[\frac{d \ln I_e}{dU} \right]}$$

Ainsi, en traçant $I^2(U)$ en fonction de U , nous obtenons une droite dont la pente α est égale à :

$$\alpha = \frac{2e^3 A_z^2}{\pi^2 m_e} n_e^2 \quad (\text{II.2.19})$$

ce qui nous permet de déterminer très facilement la densité électronique n_e :

$$n_e = \sqrt{\frac{\pi^2 m_e}{2e^3 A_z^2}} \times \sqrt{\alpha}$$

La détermination expérimentale de la densité électronique est réalisée au moyen d'un traitement de la caractéristique tension-courant de la sonde représenté sur la Figure II.2.14. Sans détailler la procédure de calcul de détermination de la densité électronique à partir de la caractéristique tension-courant de la sonde de Langmuir, la principale étape consiste à faire une régression du type :

$$I = \sqrt{\alpha U + \beta} \quad (\text{II.2.20})$$

Sur les points de fonctionnement appartenant à la zone de lissage ($U_1 - U_{\max}$). Cette régression est visualisée sur la caractéristique ce qui permet de s'assurer au passage de la validité de la zone de lissage. Finalement, par identification des deux valeurs de α (théorique, équation II.2.19 et expérimentale, équation II.2.20 et en prenant $A_z = \pi d \left(L + \frac{d}{4} \right)$, on en déduit la valeur de n_e :

$$n_e = 1.052 \times 10^{13} \frac{\sqrt{|\alpha|}}{d \left(L + \frac{d}{4} \right)}$$

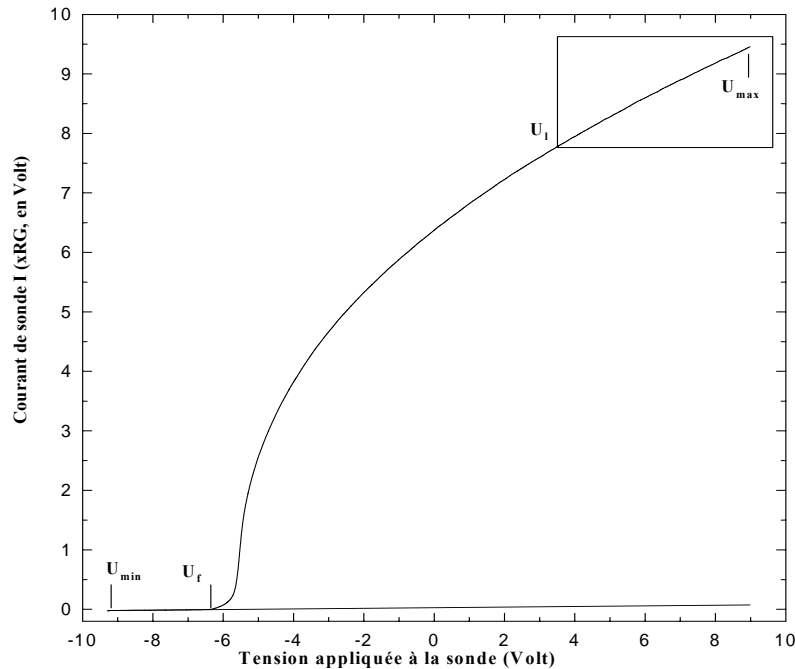


Figure II.2.14 Allure de la caractéristique courant-tension de la sonde de Langmuir, avec les tensions minimale et maximale qui lui sont appliquées. Le potentiel flottant U_f et le potentiel à partir duquel la régression commence U_1 sont également représentés.

II.2.4.4. Spectromètre de masse quadripolaire

Pour une étude quantitative et qualitative des produits de réactions qu'on étudie, on utilise un spectromètre de masse quadripolaire de marque QMS 311(BALZERS 1977). Suivant le parcours des ions dans le spectromètre, il est constitué de :

- ✓ Un cône d'échantillonnage
- ✓ Une lentille électrostatique d'entrée
- ✓ Un filtre quadripolaire
- ✓ Un système de lentilles électrostatiques Einzel et de deux lentilles électrostatiques déviatrices
- ✓ Un multiplicateur d'électrons (Photonis-Channeltron®)

Un schéma général décrivant le spectromètre de masse est représenté dans la Figure II.2.15.

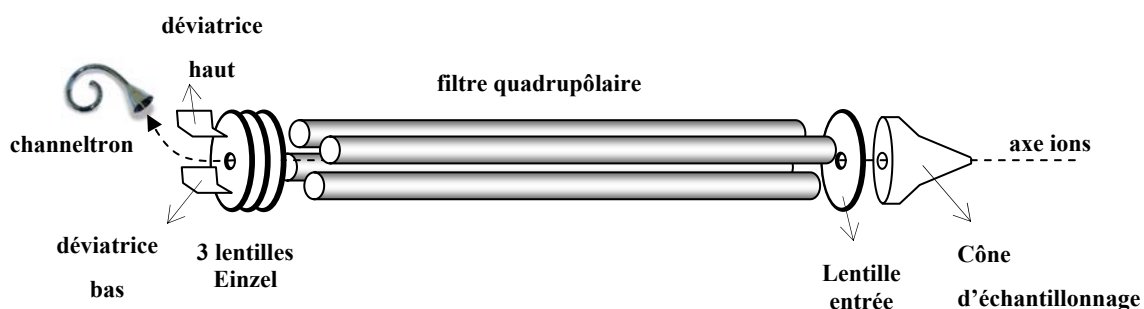


Figure II.2.15 Schéma général du bloc du spectromètre de masse quadripolaire utilisé

Le bloc contenant le spectromètre de masse est maintenu à un vide secondaire de 10^{-5} mbar par une pompe turbomoléculaire Leybold (400L /s) pour éviter les phénomènes de claquage dus à l'utilisation du champ haute fréquence du quadriupôle et de la haute tension du Channeltron. L'ensemble est déplacé le long de l'axe de l'écoulement grâce à un vérin électrique de course maximale de 20 cm.

Une fois créés, les ions entrent dans la chambre du spectromètre à travers un cône d'échantillonnage dont la face d'entrée correspond à un trou de $50\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre percé dans une pastille en Molybdène (Mo) de 0,1mm. Cette dernière peut être polarisée au moyen d'une tension continue de quelques volts en positif comme en négatif permettant ainsi d'attirer les ions de l'écoulement dans la zone du spectromètre de masse. Un montage potentiométrique permet de varier cette tension afin de l'adapter à la détection des ions.

Les ions passent ensuite par une lentille électrostatique pour les focaliser le long de l'axe du filtre quadripolaire. Cette lentille est un disque en inox (25 mm de diamètre, 2 mm d'épaisseur) percé en son centre d'un trou de 3mm de diamètre. Sa polarisation est effectuée par un générateur de tension de 0-20 V.

II.2.4.4.1. Le filtre quadripolaire

Son fonctionnement repose sur le fait qu'une particule chargée plongée dans un champ haute-fréquence (HF) va se mettre à osciller. Il est alors possible de séparer les ions en fonction du rapport $\frac{m}{e}$, m , masse de l'ion et e , charge électrique élémentaire. Le filtre de masse se compose de quatre bâtonnets cylindriques de marque Balzers qui sont disposés symétriquement par rapport à l'axe du champ qui correspond à celui de l'appareillage. Les bâtonnets situés face à face sont reliés entre eux électriquement. Entre ces deux paires de bâtonnets se trouve la tension $2 \times (U + V \cos \omega t)$ où U représente une tension continue superposée à une tension alternative haute fréquence $V \cos \omega t$. Le rapport du rayon du champ r_0 au rayon du bâtonnet r est choisi de sorte que, dans l'espace défini entre les bâtonnets, on s'approche de façon optimale du champ quadripolaire. On démontre (Balzers 1977) que la masse m de l'ion est proportionnelle à V quand la fréquence est maintenue constante. Quand on fait varier U et V simultanément de façon linéaire, on obtient une échelle des masses linéaires. La résolution R est modifiée en faisant varier le rapport U/V . Elle est définie comme étant le rapport du nombre de masse m à une distance exprimée Δm en unité de masse :

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Le pouvoir de résolution du QMS 311 est alors classé de 0 à 10 à l'aide d'un potentiomètre qu'on règle manuellement. Une résolution nulle correspond à une transmission à travers le filtre de tous les ions avec un minimum de discrimination en masse.

II.2.4.4.2. Les lentilles électrostatiques

Une fois les ions sélectionnés en masse après leur passage dans le filtre quadripolaire, ils sont focalisés vers le détecteur au moyen des lentilles électrostatiques Einzel qui sont au nombre de trois. Ce type de lentilles est très classique. La première et la dernière lentilles sont portées au même potentiel (environ -15 V pour les ions positifs), celle du milieu possède une polarisation plus forte (environ -100 V). Les lignes de courant du champ électrique sont alors telles que la trajectoire des ions suit l'axe de symétrie. En sortie des lentilles Einzel se trouvent deux autres lentilles électrostatiques, courbées, face à face, de polarité inverse (-180 V et +100 V) de telle sorte que les ions quittent l'axe pour gagner le cône du Channeltron.

II.2.4.4.3. Le Multiplicateur d'électron (Channeltron®)

Le Channeltron, encore appelé multiplicateur tubulaire, est un dispositif qui permet de détecter des particules chargées. Le signal de sortie est une impulsion de charge (de durée 10 ns) pouvant contenir jusqu'à 10^8 électrons lorsqu'une particule incidente frappe son entrée. Le principe de fonctionnement repose sur les propriétés d'émission secondaire d'un verre semi-conducteur. Le processus de multiplication (cf. Figure II.2.15) s'effectue le long des parois d'un tube courbé. La Figure II.2.16 décrit la polarisation du Channeltron pour la détection des ions positifs et négatifs.

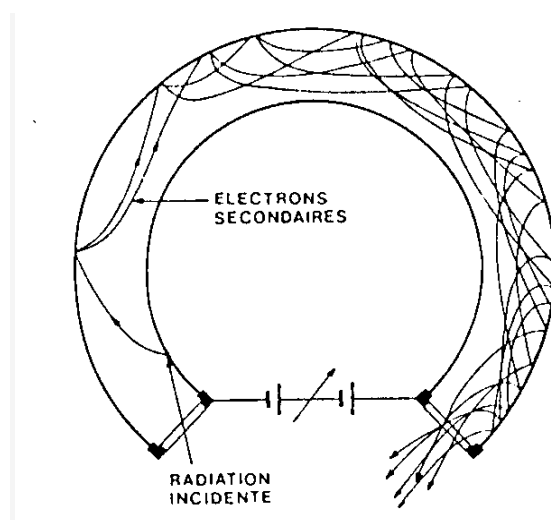


Figure II.2.16 Principe du fonctionnement du multiplicateur tubulaire courbé. Pour une particule incidente, un processus de multiplication d'électrons, résultant des propriétés d'émission secondaire du matériau, peut générer en sortie un gain égal à 10^8 .

Les réactions ioniques à l'intérieur du multiplicateur tubulaire étant pour ainsi dire inexistantes, il est possible de l'utiliser à partir d'une pression de l'ordre de 3×10^{-4} mbar. Pour des valeurs de la pression inférieures à 10^{-5} mbar, le gain est indépendant de la pression. En fonctionnement, la pression dans l'enceinte du spectromètre de masse varie en fonction de celle de la chambre principale mais n'excède rarement 10^{-5} mbar en raison du trou d'échantillonnage de très faible dimension (0.05 mm de diamètre).

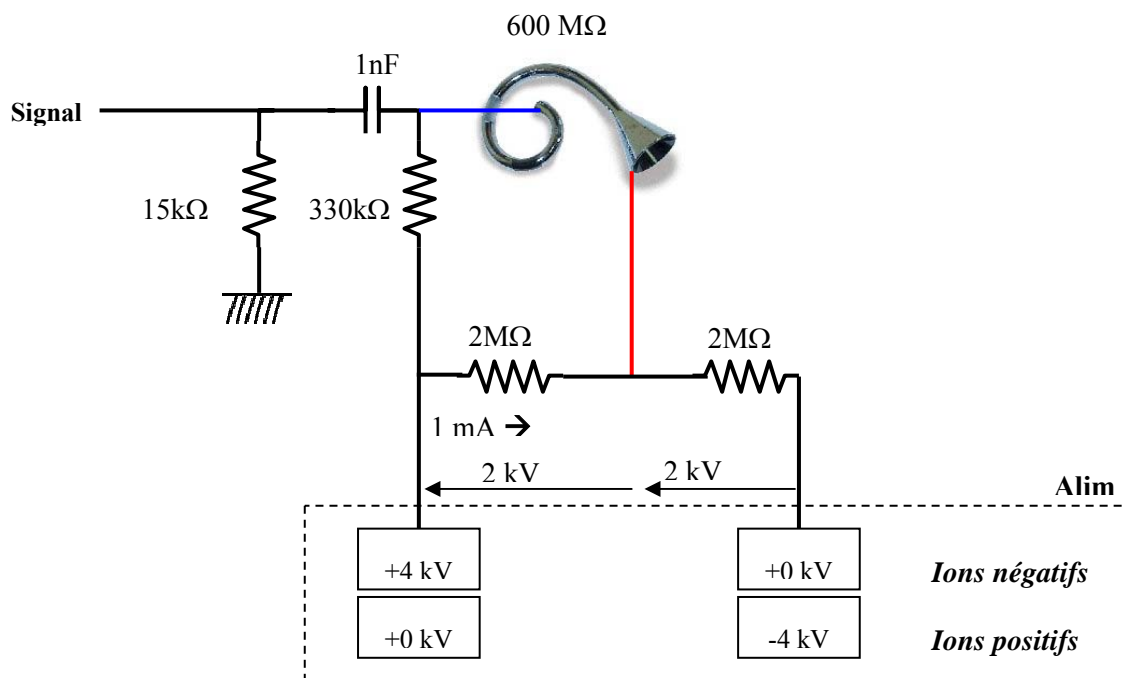


Figure II.2.17 Polarisation du Channeltron pour la détection des ions positifs et négatifs.

Le signal en sortie du Channeltron est dirigé d'abord vers un préamplificateur SR445A de marque SRS (Stanford Research Systems, INC) puis vers une chaîne de comptage SR400 (SRS) interfacée depuis l'ordinateur via un bus GPIB.

II.2.5. Cinétique chimique d'attachement électronique à basse température

Une fois l'injection de tous les gaz (gaz porteur He, N_2 ou Argon, et réactant) dans le réservoir, une détente isentropique est générée au travers d'une tuyère de Laval formant un écoulement continu et uniforme en température, densité, vitesse et de longueur constante pour un profil de tuyère donnée. On se propose dans le cadre de cette thèse d'étudier la réaction d'attachement électronique du POCl_3 à plusieurs températures. On ne prendra pas en compte dans cette étude la dépendance en pression de cette réaction puisqu'on ne dispose pas de tuyères adaptées pour ça.

II.2.5.1. Constante de vitesse de réaction d'attachement électronique

Mesure en pseudo premier ordre

La supposition du pseudo premier ordre pour la mesure de la constante de vitesse d'attachement repose sur le même principe expliqué dans la section II.1.7.1 de ce chapitre.

La réaction d'attachement électronique qui sera étudiée est une réaction du type :



où β est le coefficient de réaction en $\text{cm}^3 \cdot \text{molécules}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. La variation de la densité électronique n_e au cours du temps est donné par :

$$\frac{dn_e}{dt} = -\beta[A]n_e \quad (\text{II.2.22})$$

L'écoulement étant stationnaire, on peut remplacer t par $\frac{x}{v}$, où x représente la distance parcourue par l'ion depuis sa zone de création. Par conséquent l'équation II.2.22 devient :

$$v \frac{dn_e}{dx} = -\beta[A]n_e \quad (\text{II.2.23})$$

Lorsque la densité de l'espèce A est très grande devant celle des électrons, les conditions de pseudo premier ordre sont remplies et l'intégration de cette équation différentielle donne finalement :

$$n_e(x) = n_e^0(x_0) \exp\left(-\frac{\beta[A](x - x_0)}{v}\right) \quad (\text{II.2.24})$$

où $(x - x_0)$ est la zone de mesure et n_e^0 la densité électronique mesurée à la position x_0 . La détermination de la valeur de β consiste à tracer, dans une représentation semi-logarithmique l'évolution de la densité électronique n_e en fonction de x , c'est-à-dire pour différentes positions du spectromètre de masse dans l'écoulement. La courbe est alors une droite dont la pente p_1 vaut $\frac{-\beta[A]}{v}$. En répétant cette procédure pour différentes valeurs de la densité du réactant $[A]$, dont la valeur est connue en écrivant :

$$[A] = \frac{n_{\text{porteur}} \times Q_A}{Q_{\text{porteur}}}$$

et en traçant p_1 en fonction de $[A]$, on obtient une nouvelle droite dont la pente p_2 vaut $\frac{-\beta}{v}$. La vitesse v de l'écoulement étant connue, on en déduit β . Cette procédure permet de déterminer la constante de vitesse de la réaction d'attachement électronique sur POCl_3 pour une température donnée. Afin d'obtenir l'évolution du coefficient de vitesse en fonction de la température, ce travail est recommencé pour différentes tuyères.

Autre termes de pertes d'électrons

Durant nos mesures, une attention particulière a été portée sur l'introduction des densités nécessaires en électrons et en réactant pour éviter d'autres réactions comme la recombinaison dissociative de l'ion POCl_3^+ :



En considérant également la réaction de recombinaison dissociative et en négligeant la diffusion ambipolaire des électrons à basses températures, l'équation II.2.22 devient :

$$v \frac{dn_e}{dx} = -\alpha[\text{POCl}_3^+]n_e - \beta[\text{POCl}_3]n_e$$

Les temps caractéristiques des réactions d'attachement et de recombinaison sont respectivement notés τ_A et τ_R avec :

$$\tau_A = \frac{1}{[\text{POCl}_3] \cdot 10^{-7}}$$

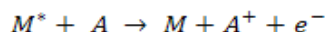
$$\tau_R = \frac{1}{[e] \cdot 10^{-6}}$$

10^{-6} et 10^{-7} représentent respectivement les valeurs typiques des constantes de vitesses de recombinaison dissociative et d'attachement électronique. Ainsi, en maintenant une densité électronique faible ($\leq 10^9$ électrons/cm³) en comparaison de la densité de POCl_3 (typiquement 10^{10} - 10^{11} molécules/cm³) les mesures effectuées correspondent à une situation où $\tau_A < \tau_R$. Le terme de recombinaison est donc négligé dans l'équation II.2.23.

Autre termes de production d'électrons

Comme je l'ai déjà précisé dans la section II.2.4.2.1, les électrons primaires générés par le canon à électrons réagissent avec le gaz porteur M et produisent des électrons secondaires moins énergétiques mais aussi des espèces métastables notées M*.

La présence de ce type de molécules métastables peut engendrer de l'ionisation Penning avec d'autres molécules neutres notamment l'espèce réactante étudiée :



Cette réaction conduit alors à la création d'électrons, et d'ions positifs. Des techniques d'analyse des électrons produits, comme la méthode PIES (Penning Ionization Electron Spectra) [28], permettent d'étudier leur nature en fonction de leurs vitesses d'éjection.

II.2.5.2. Préparation et composition du mélange POCl₃-hélium

Comme le montre la Figure II.2.18, pour préparer le mélange de He/POCl₃ on procède tout d'abord par un remplissage, dans un bulleur en verre, du POCl₃ liquide (Air liquide, pureté ≥ 99%), le piège à azote liquide sert à piéger l'eau présent dans le bulleur afin d'éviter la réactivité du POCl₃ avec l'eau. En créant ensuite un vide poussé de ~10⁻⁵ mbar dans la bombonne, le POCl₃ passera instantanément en phase gazeuse avec une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante (~ 32 mbar à 20°C). Ainsi à l'aide d'une jauge de pression on peut contrôler la vapeur de POCl₃ introduite dans la bombonne de mélange. On complète ensuite par de l'He pour atteindre une pression de ~3 bar. Ce dernier est systématiquement purifié de son eau grâce à un piège à azote qui n'est pas représentée sur ce schéma.

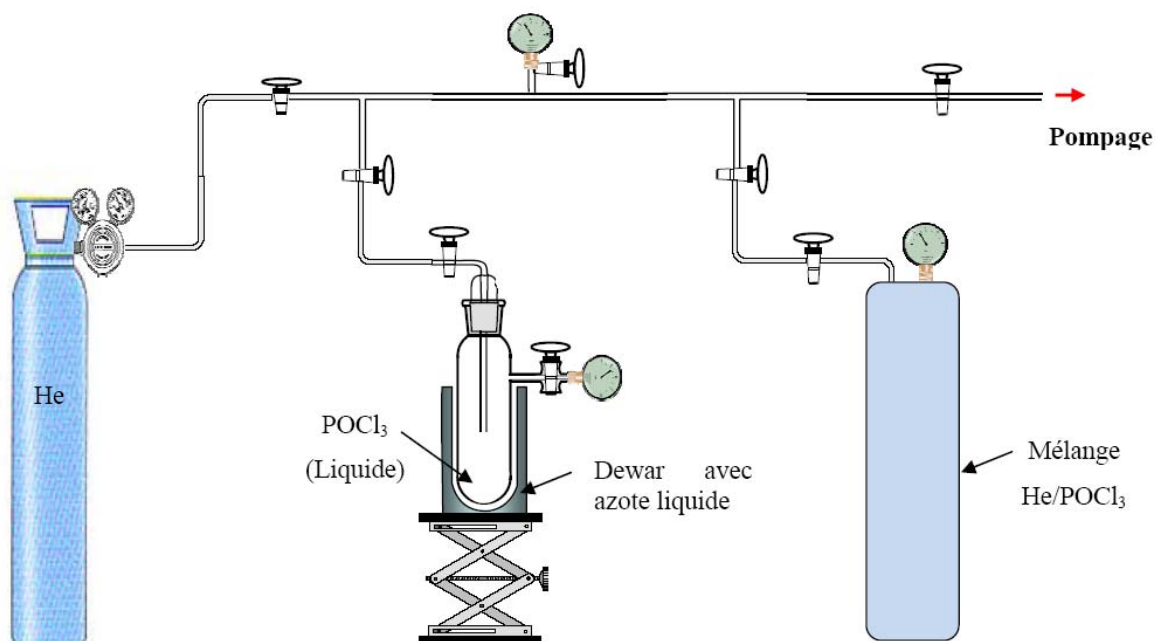


Figure II.2.18 Montage de préparation du mélange d'He/POCl₃ servant à l'étude de cinétique

II.2.5.3. Résultats et analyse de la cinétique chimique

Lors de nos mesures de la cinétique de réaction d'attachement électronique sur POCl_3 , nous avons remarqué comme indiqué sur la Figure II.2.19, qu'à haute densité de réactant, on observe une augmentation de la densité électronique à grande distance x ce qui peut être dû à l'ionisation Penning.

Ce graphe a été obtenu en maintenant la sonde de Langmuir à une distance fixe du faisceau électronique et en reculant progressivement la position de la tuyère. Ainsi, le temps hydrodynamique est agrandi pour le jet neutre (avant la formation du plasma) laissant sa composition évoluer, notamment la formation d'agrégats neutres.

Compte tenu du potentiel d'ionisation du POCl_3 (11,89 eV) et du premier état métastable de N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) à 6,66 eV, l'ionisation Penning avec le POCl_3 n'est pas possible. En revanche, le potentiel d'ionisation diminuant avec le nombre de molécules n de POCl_3 dans les agrégats $(\text{POCl}_3)_n$ il est possible d'avoir de l'ionisation Penning avec ces agrégats. Cette figure typique de nos mesures, nous montre qu'en augmentant la densité de POCl_3 d'un ordre de grandeur il apparaît une seconde pente pour des $x > 8$ cm. Nous interprétons cette brisure nette de pente comme un terme de production d'électrons lié à la présence d'agrégats comme cela a déjà été mentionné précédemment par Speck et al [29], Le Garrec et al [30] et Szamrej et al [31].

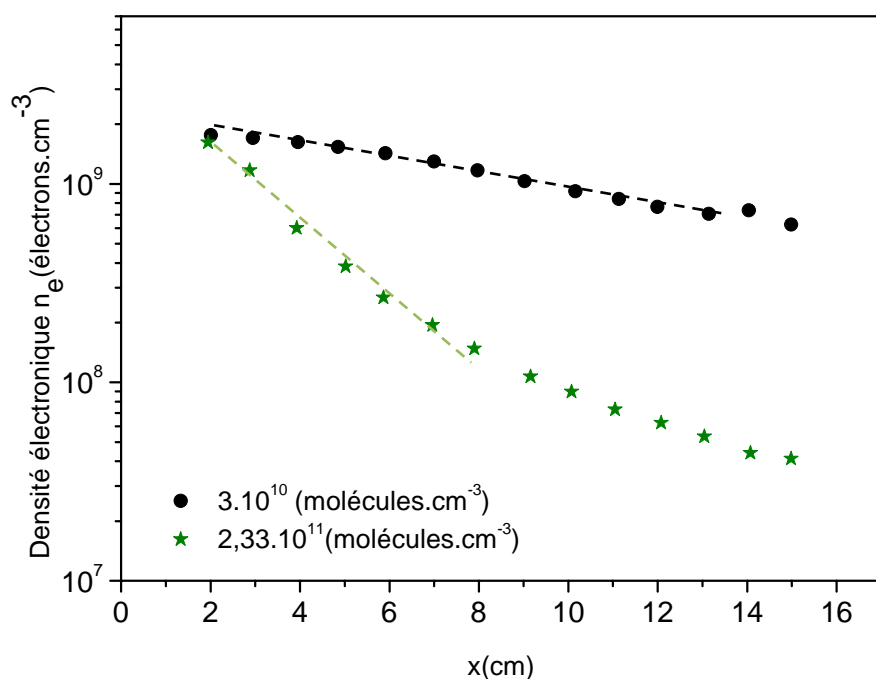


Figure II.2.19 Exemple de décroissance électronique en fonction de la distance canon-sonde et à différentes densités de POCl_3 à la température 74.5K

Un autre effet, qui mérite d'être étudié, est l'effet des grandes densités utilisées qui caractérisent quelques tuyères utilisées. Ceci peut présenter un effet d'agrégation à basses températures comme c'est déjà mentionné précédemment par Speck et al [29], Le Garrec et al [30] et Szamrej et al [31]. Le Garrec et al ont alors suggéré la probable formation de dimères $(\text{CCl}_2\text{F}_2)_2$ dans l'écoulement à très basse température (48K) pouvant attacher les électrons plus rapidement que le monomère CCl_2F_2 . Dans le but de corroborer cette hypothèse, nous avons procédé d'abord par une représentation de la décroissance de la densité électronique en fonction de différentes densités de POCl_3 (cf. Figure II.2.19)

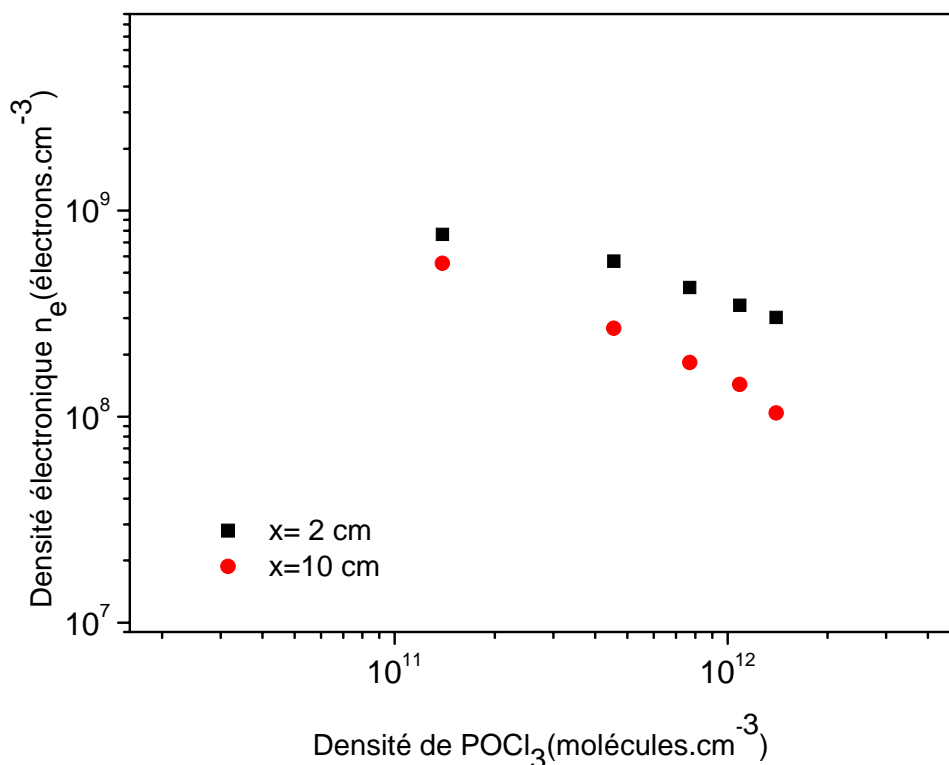


Figure II.2.20 Représentation de la densité électronique en fonction de la densité de POCl_3 injectée dans l'écoulement à 47.7 K. La coordonnée x représente la distance canon-sonde de Langmuir.

Afin de sonder la structure du jet neutre pour vérifier la présence d'agrégats, nous décidons de mesurer la densité électronique pour une position de la sonde de Langmuir (x) donnée dans le plasma, tout en déplaçant la tuyère en amont du canon à électrons (Δy). Cette opération ne nous renseigne pas sur l'existence d'agrégats formés par nucléation autour des charges du plasma après ionisation par le canon, mais bien sur la formation d'agrégats homogènes de $(\text{POCl}_3)_n$ ou hétérogènes $(\text{POCl}_3)_n-(\text{N}_2)_m$. Ainsi, plus on recule la tuyère par rapport au canon à électron et plus les agrégats ont le temps de se former dans l'écoulement avant d'interagir avec le plasma. Si tel est le cas, et si on admet qu'un agrégat attache plus rapidement que le monomère, alors la densité électronique doit décroître au fur et à mesure qu'on recule la tuyère.

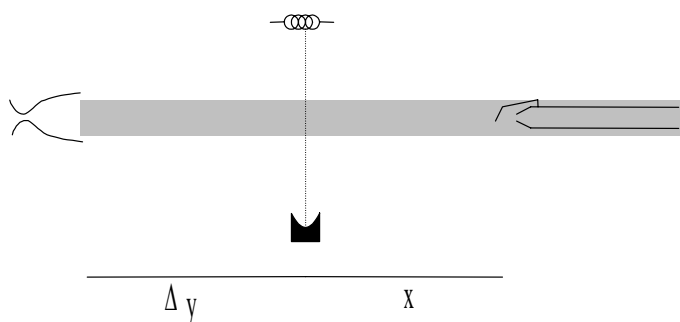


Figure II.2.21 Déplacement de la tuyère par rapport au canon à électron

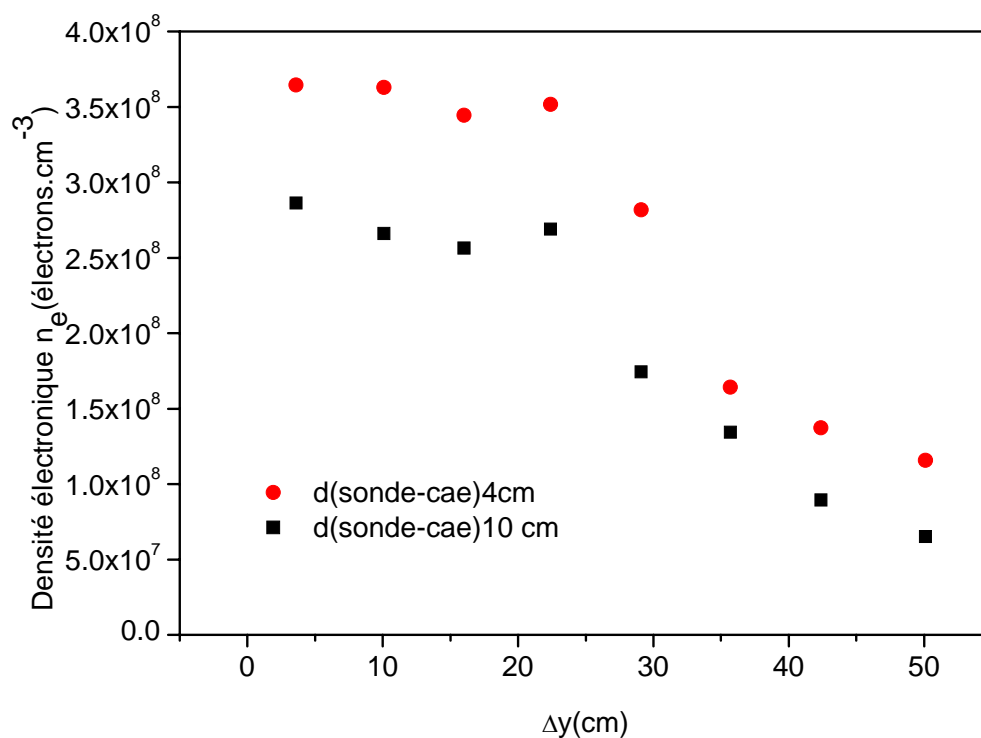


Figure II.2.22 Densité électronique en fonction de la distance tuyère-canon sans présence de POCl_3 à la température 39K

Sans la présence de POCl_3 la densité électronique semble être constante sur les 25 premiers centimètres. Dépassant cette distance on remarque une décroissance brutale de la densité électronique. Ceci peut être aussi expliqué par le fait qu'on atteint la fin de la zone isentropique de l'écoulement (longueur utile de la tuyère utilisée est de 45 cm) où on se trouve plutôt dans une zone perturbée.

La figure II.2.23 représente l'expérience pour une tuyère haute densité ($3.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), basse température (39K) : on observe de façon inattendue une augmentation de la densité électronique en fonction de la distance y .

Nous interprétons aussi cette augmentation par une contribution de l'ionisation Penning des agrégats homogènes ou hétérogènes de POCl_3 qui dépend directement de la forte densité de métastables formés à partir du gaz porteur.

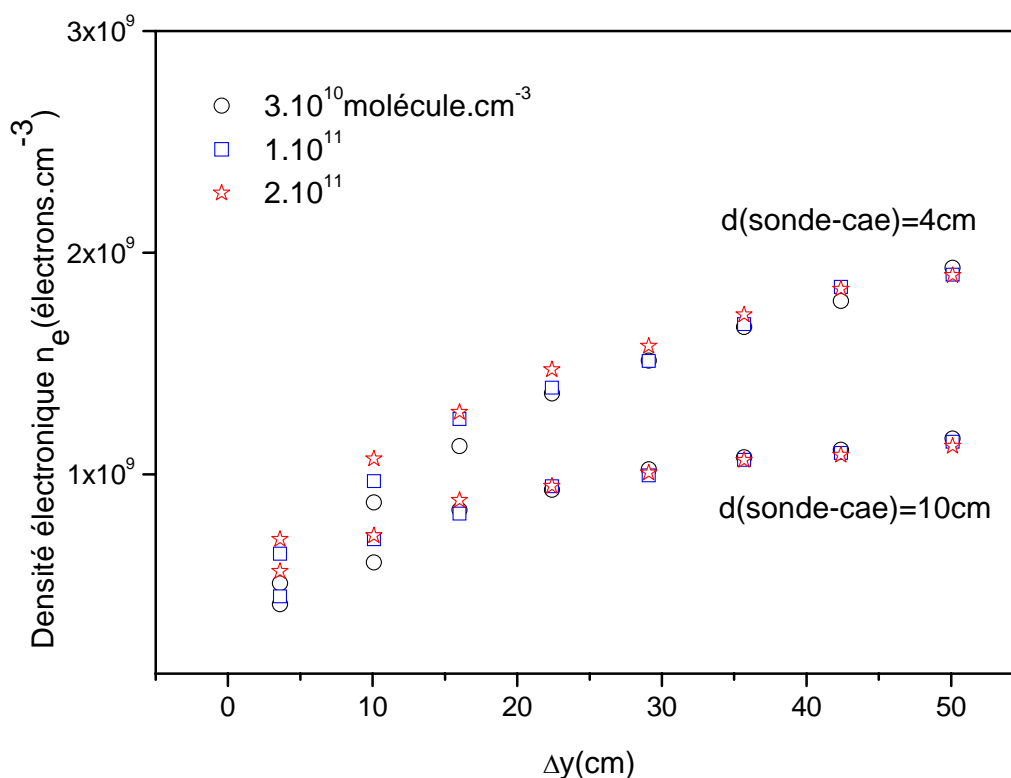


Figure II.2.23 Densité électronique en fonction de la distance tuyère-cae avec différentes densités de réactant POCl_3 à la température 39K.

Afin de minimiser le terme de production d'électrons par ionisation Penning sur les agrégats, l'exploitation graphique des mesures de cinétique chimique de la réaction d'attachement électronique sur POCl_3 s'est faite uniquement sur les premiers centimètres des courbes de l'ordre 1 surtout pour les hautes densités en POCl_3 . Dans cette région, le terme d'attachement électronique sur le monomère de POCl_3 domine dans l'équation d'évolution de la densité électronique. Le graphe obtenu au second ordre, i.e. en traçant les pentes p_1 en fonction de la densité de POCl_3 , nous obtenons le graphe de la figure II.2.24.

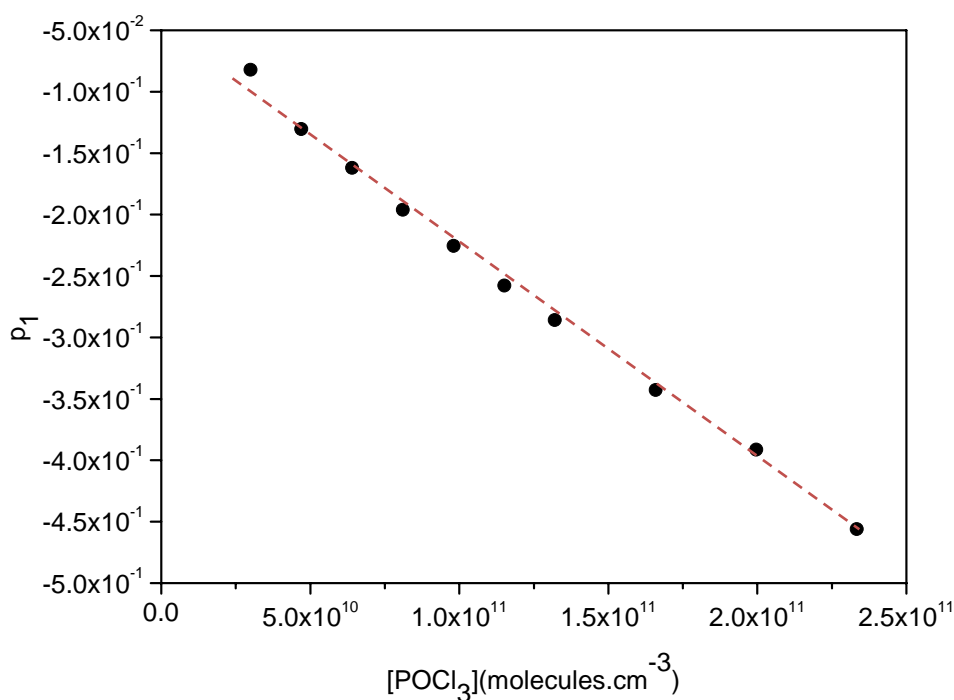


Figure II.2.24 Tracé de la pente p_1 en fonction de la densité du réactant pour extraire β à 74.5K

L'acquisition et la régression linéaire du deuxième ordre (Figure II.2.24) des données expérimentales sont réalisées par un programme Labview. L'estimation des erreurs sur le traitement des différentes courbes ainsi que les erreurs expérimentales se fait au moyen de l'algorithme de minimisation de Levenberg-Marquardt déjà détaillé dans la section II.1.7.2 de ce chapitre.

L'ensemble des résultats de cinétique chimique d'attachement d'électrons sur $POCl_3$ que j'ai obtenu dans la gamme de températures (39K-170K) est présenté dans le tableau ci-dessous :

Nom de la tuyère	Gaz porteur	Température (K)	Densité totale d'écoulement (10^{16} cm^{-3})	Longueur utile (cm)	Temps hydrodynamique (μs)	$\beta(POCl_3) 10^7.(\text{cm}^3.\text{s}^{-1})$
N ₂ _170K	N ₂	169.7	0.572	47	984	1.28 ± 0.071
N ₂ _70K	N ₂	74.5	1.67	12.5	178	0.95 ± 0.146
N ₂ _45K	N ₂	47.7	2.74	57	700	1.57 ± 0.027
N ₂ _38K	N ₂	39	3.3	45	620	1.65 ± 0.028

Tableau II.2.2 Tableau récapitulatif de la mesure de la constante d'attachement électronique sur $POCl_3$ en fonction de la température par la technique CRESU

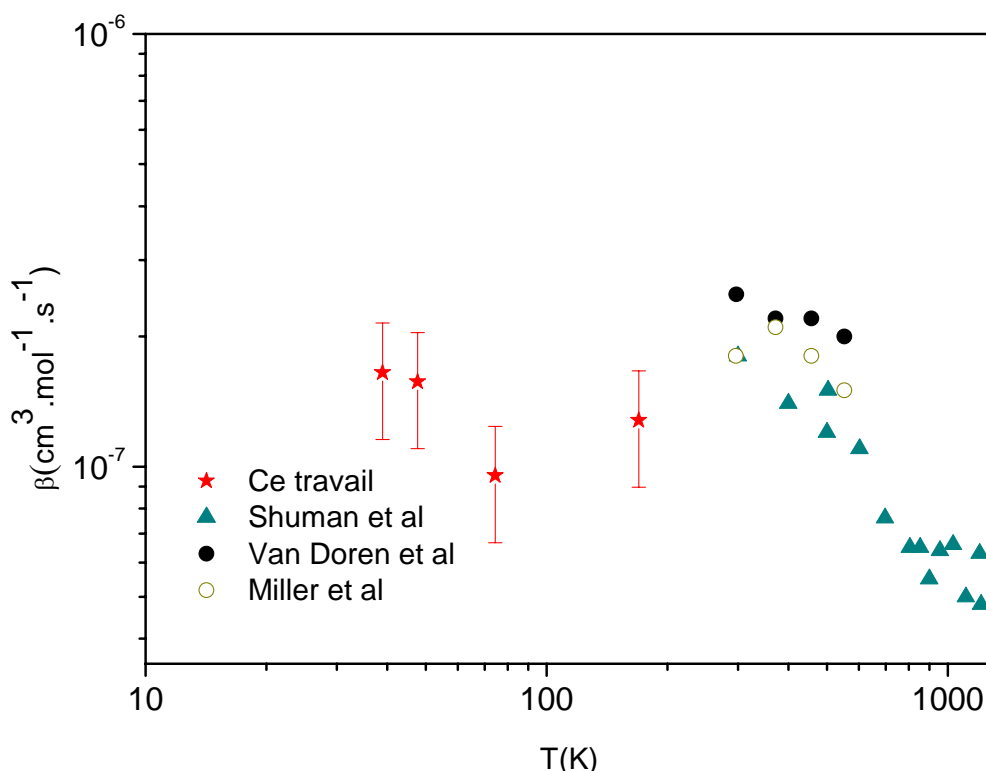


Figure II.2.25 Valeurs du coefficient d'attachement électronique sur POCl_3 pour ce travail ainsi que d'autres valeurs trouvées dans la littérature [2, 4, 5].

La Figure II.2.25 résume les valeurs obtenues au cours de ce travail et les compare avec d'autres valeurs issues de la littérature obtenues à plus hautes températures (300K-1210K) par la technique FALP (Flowing-Afterglow Langmuir Probe) et HT-FALP (High Temperature FALP) [2, 4, 5].

Cependant nos résultats de cinétique chimique ne montrent pas une véritable dépendance en température du gaz. Ces mesures ont été menées dans des conditions d'écoulement en équilibre thermodynamique local (ETL) en utilisant des tuyères de temps hydrodynamique suffisamment longs (de l'ordre des centaines de μs) et des électrons d'énergie de quelque eV et de température $T_e \gg T_g$. Le phénomène de thermalisation des électrons dans le dispositif CRESU a été discuté dans les travaux de Goulay et al [26]. Dans ces travaux, des mesures de cinétiques ont été réalisés concernant des réactions d'attachement électronique sur les molécules HI et DI afin de vérifier la thermalisation des électrons. En effet, il a été montré que l'état vibrationnel $v = 1$ de N_2 joue un rôle dans la relaxation de la température électronique vers des valeurs plus grandes que la température du gaz. Les molécules d'azote vibrationnellement excitées sont créées par échauffement sous l'effet du canon à électrons. Leurs temps de relaxation vibrationnelle étant longs, ils communiquent par la suite leur énergie aux électrons par collision qui eux, ayant des temps de relaxation rapides (10-500 μs) dans notre gamme de température, vont avoir une température qui converge vers des valeurs plus grandes que celles du gaz. Pour l'instant, aucune tentative de mesure de la température électronique n'a été effectuée dans le dispositif CRESU.

Pour modéliser la tendance des courbes de cinétique de l'attachement électronique sur POCl_3 , Schuman et al ont développé des calculs en se basant sur la théorie de capture d'un électron par une molécule de POCl_3 en tenant compte de son moment dipolaire $\mu = 2.54\text{D}$ et de sa polarisabilité $\alpha = 10.06 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ [4]. Ils ont montré que cette tendance dépend de l'énergie des électrons mais pas de la température du gaz neutre. Ce calcul passe d'abord par l'évaluation de la probabilité de capture électronique P^{vw} et celle d'attachement P^{ivr} pour former le complexe anionique POCl_3^- par une

redistribution de l'énergie sur les modes vibrationnels intramoléculaires (*Intramolecular Vibrational Redistribution (IVR)*) pour ensuite calculer la section efficace de capture dans la couche électronique l comme ceci :

$$\sigma_{at}(E_{el}) = \left(\frac{\pi \hbar^2}{2\mu E_{el}} \right) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l P_{l,m}^{VW} P_{l,m}^{IVR}$$

Par intégration de cette formule sur la distribution des énergies vibrationnelles de la molécule POCl_3 , ils ont déterminé la constante de vitesse d'attachement électronique comme le montre la Figure II.2.26.

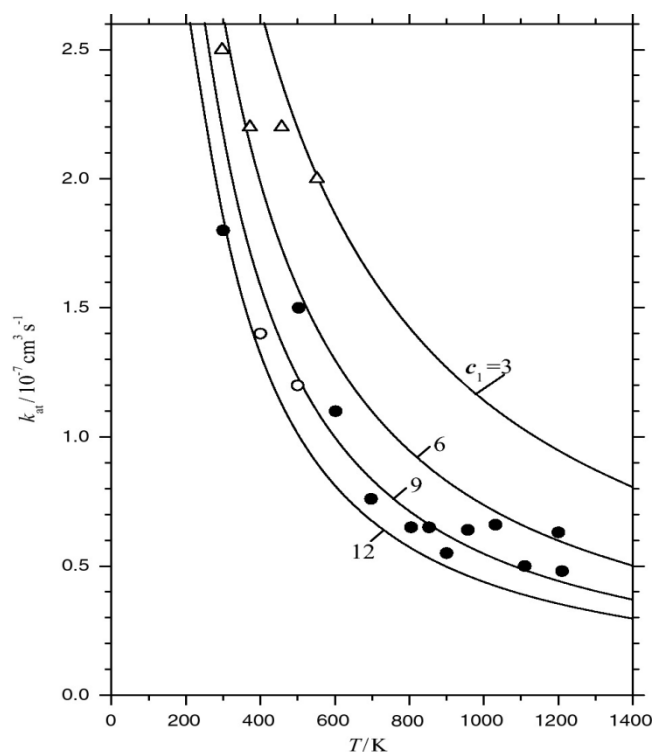


Figure II.2.26 Constantes d'attachement électronique sur POCl_3 ($T=T_g=T_e$) d'après les références [2, 4, 5], les lignes représentent un ajustement avec les paramètres de calcul IVR [4] (c_1 représente un paramètre qu'intervient dans le calcul de P^{IVR}).

Une fois formé, le complexe anionique POCl_3^-* peut alors subir, selon les conditions physiques de la réaction (T_e , T_g , P , E_{elec}), différentes voies comme l'autodétachement, la stabilisation par collision où même la défragmentation pour donner différents produits qu'on peut analyser par spectrométrie de masse.

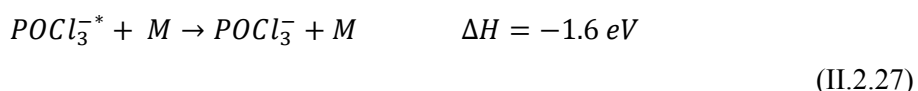
II.2.5.4. Résultats de spectrométrie de masse

D'anciennes études montrent l'existence de compétition entre plusieurs voies de sorties de la réaction d'attachement électronique sur POCl_3 qui dépendent principalement de la température et la pression du gaz [2, 3, 5].

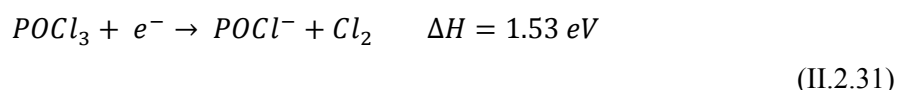
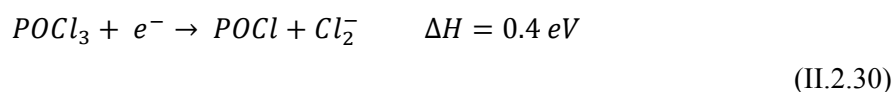
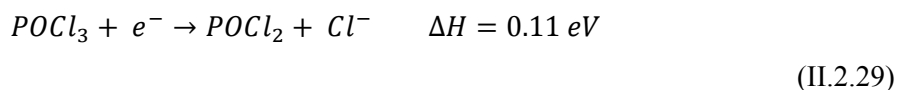
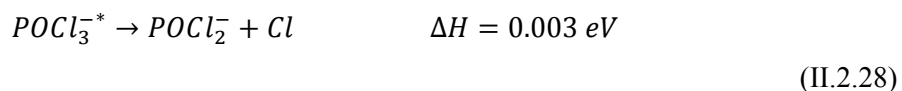
Le processus le plus probable quand une molécule diatomique ou polyatomique entre en interaction avec un électron de très faible énergie (quelques eV) est le choc élastique, voire l'excitation vibrationnelle de la molécule neutre. Dans un nombre de cas très limité, cette dernière peut se dissocier en atomes, ou en petites espèces moléculaires, l'électron restant attaché sur l'un des fragments formés qui peut être analysé par spectrométrie de masse. Ce processus est bien souvent fonction de l'état rovibrationnel initial de la molécule cible, la section efficace pouvant varier de plusieurs ordres de grandeur quand les niveaux rovibrationnels sont excités (ceux-ci peuvent l'être d'ailleurs par l'électron incident lui-même).

Dans le cas présent les voies de sortie possibles sont telles que mentionnées par Van Doren et al [5] calculés à la température 298K par le modèle chimique Gaussian G3 :

Voie non dissociative



Voies dissociatives



La voie non dissociative conduisant à la formation de POCl_3^- est exothermique. La voie dissociative qui conduit à la formation de POCl_2^- est plutôt thermoneutre alors que les autres voies de sorties menant à la formation des fragments chargés Cl^- , Cl_2^- et POCl^- correspondent à un processus endothermique. A basses températures, les réactions exothermiques étant thermodynamiquement favorisées, la voie non dissociative et, dans une moindre mesure, la voie dissociative conduisant à la formation de POCl_2^- sont favorisées par rapport aux autres voies.

Spectres des ions négatifs

Afin de vérifier cette dépendance en température des voies de sortie, plusieurs spectres de masse en mode négatif ont été acquis pour chacune des tuyères utilisées. Un exemple de spectre de masse obtenu à la température de 74.5 K et la densité de POCl_3 de 2.33×10^{11} molécules/cm³ avec une résolution 0 (minimum de résolution) est représenté dans la Figure II.2.27

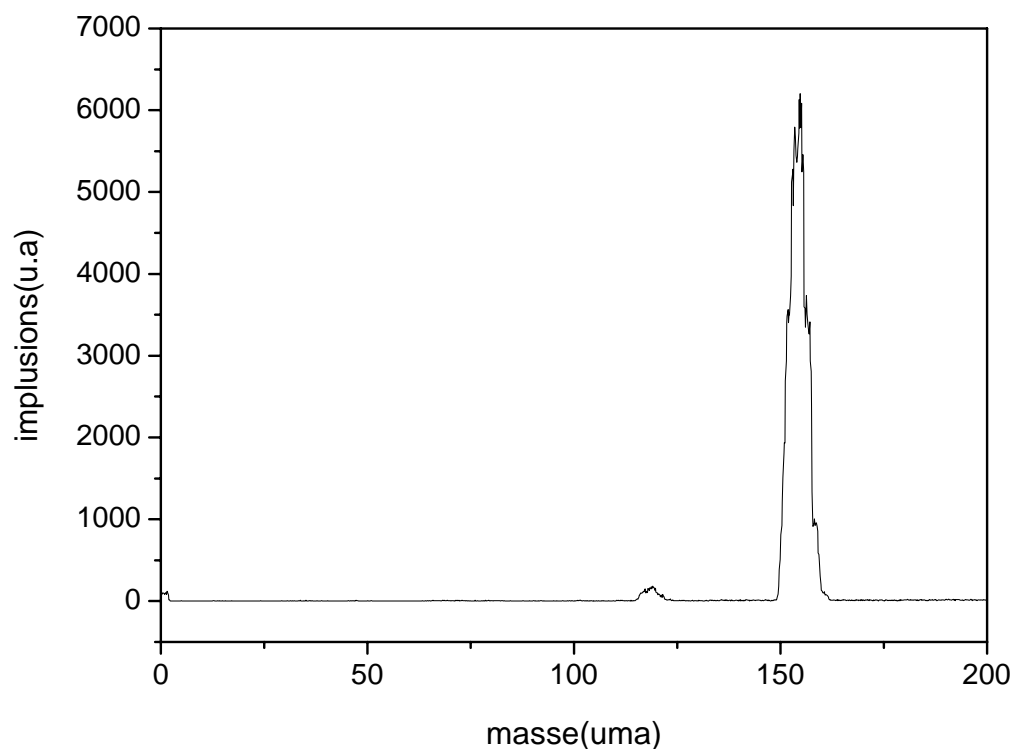


Figure II.2.27 Spectre de masse de POCl_3 en mode négatif à la température de 74.5 K, une densité de POCl_3 de 2.33×10^{11} molécules/cm³ et une résolution 0.

On constate la nette prédominance de la masse 152 m/q associée à l'anion POCl_3^- par rapport à la masse 117 m/z associée à l'anion POCl_2^- . Ceci correspond aussi au résultat rapportés par Williamson et al [3]. Les spectres obtenus à 39K et 45K permettent de conclure la même chose. En revanche, en augmentant la température à 169,7K on remarque que c'est la voie dissociative qui prédomine avec une production de POCl_2^- très légèrement majoritairement visible sur le spectre de masse. J'ai pu donc déterminer que l'inversion de la prédominance des voies de sorties dissociative (associée à POCl_2^-) et non dissociative surgit au alentour de la température de 170K. Ceci est en accord avec les travaux de Schuman et al [6] où les rapports de branchements des produits anioniques à plus hautes températures (300K-1210K) ont été déterminés par la caractérisation théorique de la distribution d'énergie du complexe excité POCl_3^* et aussi de la compétition entre sa stabilisation collisionnelle et sa dissociation pour donner différents produits.

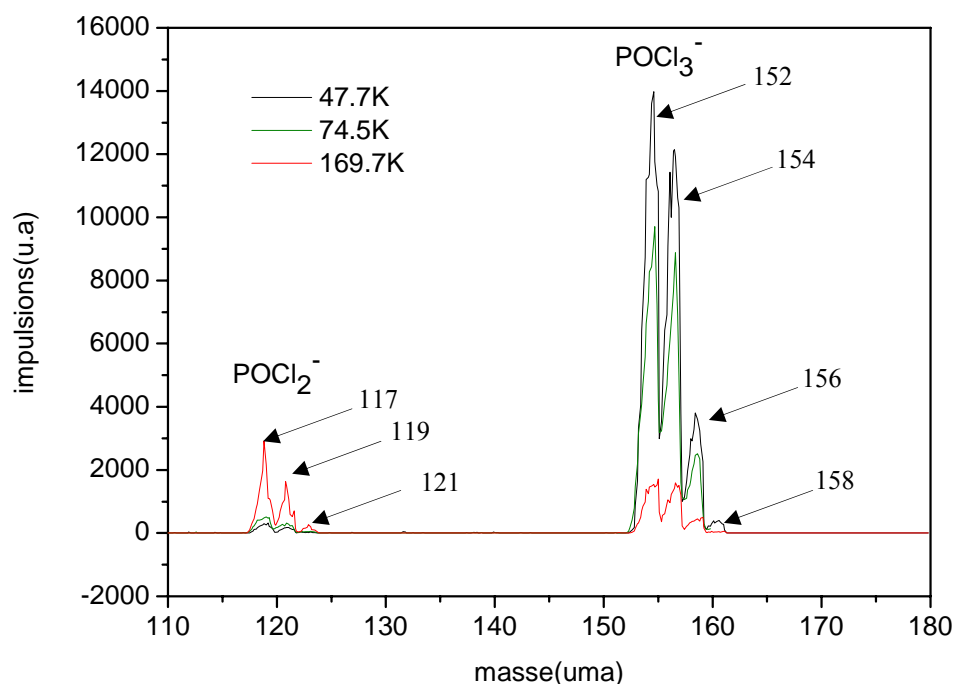


Figure II.2.28 Spectre de masse de la réaction réalisé à la distance $x=9\text{cm}$, une résolution 3 et un long balayage de 300 msec/pas, la densité électronique étant de $\sim 10^9$ électrons/ cm^3 et $[\text{POCl}_3]=4.10^{11}$ molécules/ cm^3

Pour effectuer ces spectres tout en séparant les signaux des différents isotopes produits, on a utilisé une meilleure résolution. La Figure II.2.28 montre clairement l'existence de plusieurs pics correspondant à l'ion POCl_3^- avec la combinaison de plusieurs isotopes de Cl qui sont respectivement (^{35}Cl , ^{36}Cl , ^{37}Cl) aux masses 35, 36 et 37. A titre d'exemple, les masses au alentour de la valeur 155 ont été attribuées respectivement selon les combinaisons suivantes :

La masse 152 correspond à la somme des masses de P(31), O(16) et la combinaison de l'isotope 35 du chlore soit (35; 35; 35).

La masse 154 correspond à la combinaison des isotopes 35 et 37 du chlore soit (35; 35; 37).

La masse 156 correspond à la combinaison des isotopes 35 et 37 du chlore soit (35; 37; 37).

La masse 158 correspond à la combinaison de l'isotope 37 du chlore soit (37; 37 ; 37).

Spectres des ions positifs

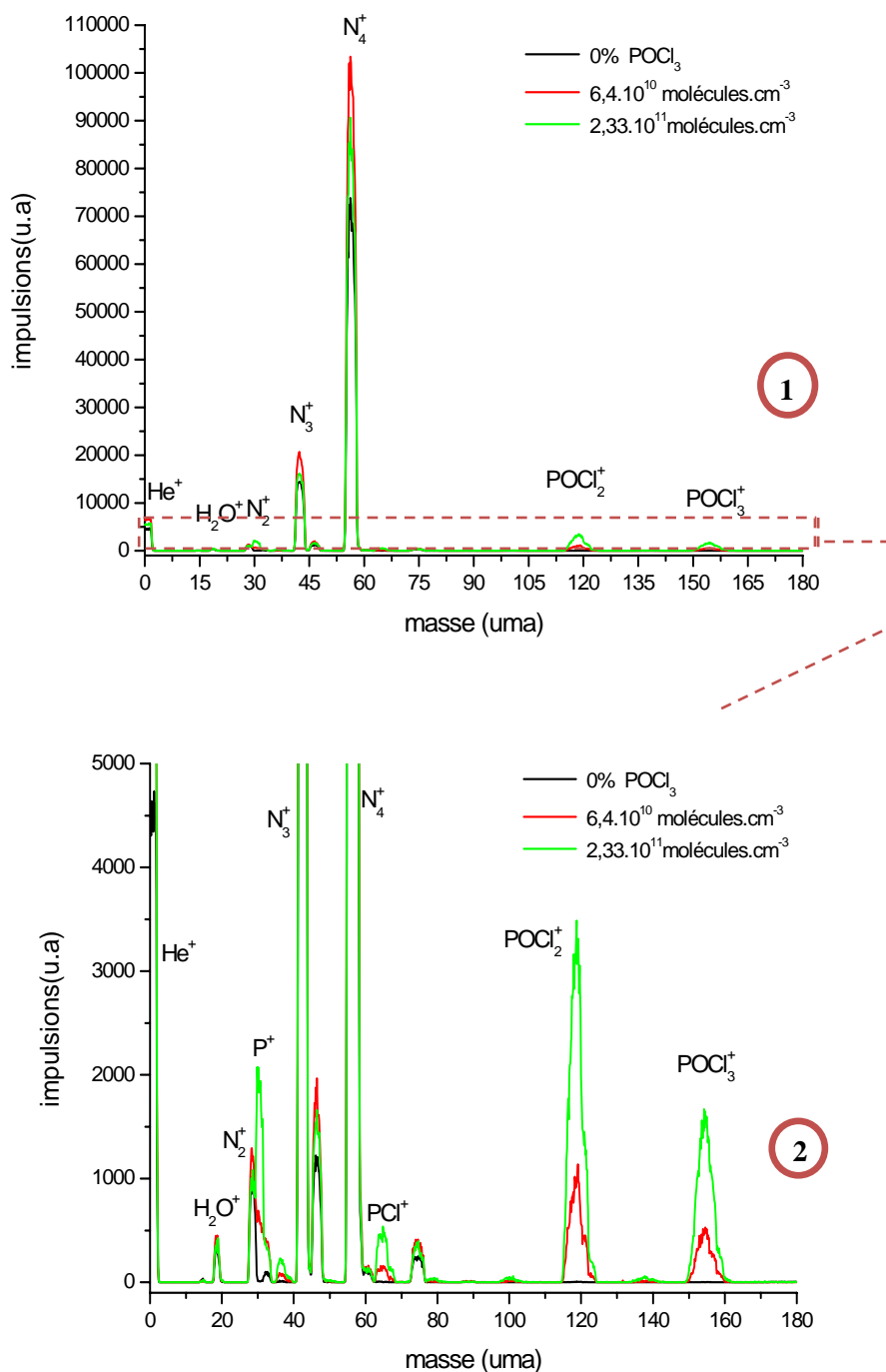
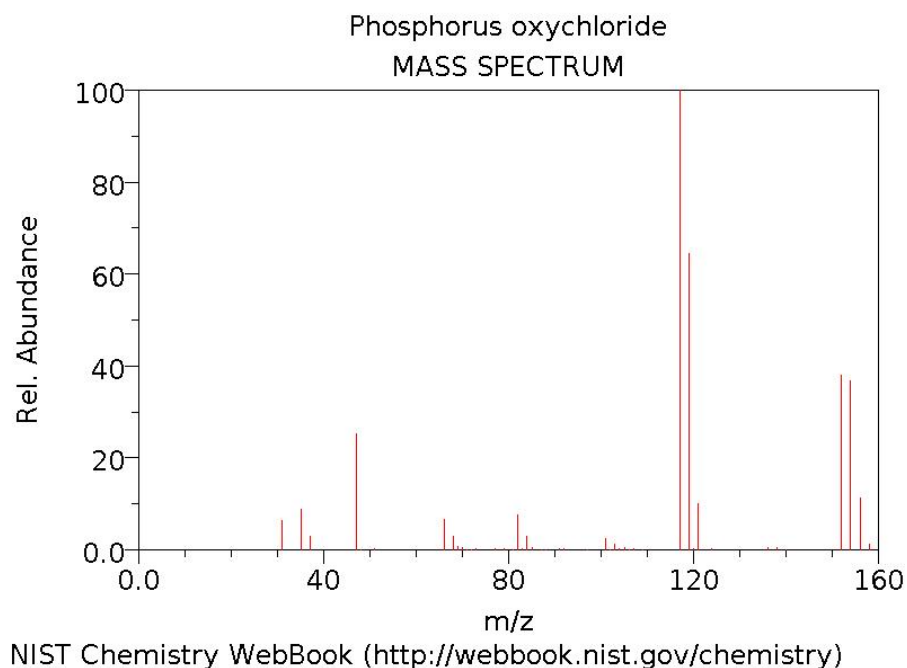


Figure II.2.29 Spectres des ions positifs, le spectre 2 est un zoom du spectre 1 pour visualiser les produits minoritaires de la réaction à 74.5K, avec une densité électronique utilisée de 10^9 électrons/ cm^3 , une résolution 4 et une distance canon-spectromètre de 9 cm.

Sur le spectre de la Figure II.2.29, les pics aux masses (118 ; 66,5 ; 35,5 et 31) sont des ions fragments provenant du POCl_3 correspondant respectivement aux cations (POCl_2^+ , PCl^+ , Cl^+ et P^+). Le spectre théorique ci-dessous des ions positifs produits nous a permis de confirmer notre analyse.



Conclusion

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on a étudié la réaction d'attachement d'électrons rapide sur POCl_3 dans la gamme de température (39K-170K) dans des conditions d'équilibre thermique avec la technique CRESU. Le coefficient d'attachement électronique de cette réaction a été déterminé montrant une faible dépendance de la température du gaz. On a aussi montré que cette réaction présente à basses températures ($T \leq 170\text{K}$) une dépendance en pression caractéristique d'une réaction à trois corps menant à une voie non dissociative avec la production d'un ion négatif stable, majoritairement POCl_3^- , alors qu'à plus haute température c'est plutôt la voie dissociative qui l'emporte avec la production de l'ion POCl_2^- .

Références

1. Knighton, W.B., et al., *Electron attachment to PSCl 3*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **120**(1): p. 211-216.
2. Miller, T.M., et al., *Electron attachment to PCl₃ and POCl₃, 296--552 K*. The Journal of Chemical Physics, 1998. **109**(2): p. 578-584.
3. Williamson, D.H., et al., *Effect of pressure and temperature on the competition between nondissociative and dissociative electron attachment to POCl₃*. The Journal of Chemical Physics, 2000. **113**(24): p. 11035-11043.
4. Shuman, N.S., et al., *Electron attachment to POCl₃. II. Dependence of the attachment rate coefficients on gas and electron temperature*. International Journal of Mass Spectrometry. **306**: p. 123-128.
5. Van Doren, J.M., et al., *Electron attachment to POCl₃: Measurement and theoretical analysis of rate constants and branching ratios as a function of gas pressure and temperature, electron temperature, and electron energy*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(12): p. 124322-9.
6. Shuman, N.S., et al., *Electron attachment to POCl₃. III. Measurement and kinetic modeling of branching fractions*. The Journal of Chemical Physics. **134**(9): p. 094310-10.
7. Massey, A.G., Main Group Chemistry (Horwood, New York, 1990), pp. 298–300.
8. Sanderson, R.T., Simple Inorganic Substances: A New Approach (Driegee, Malabar, FL, 1989), pp. 336–343.
9. Cotton, R.A., Advanced Inorganic Chemistry, 5th ed. (Wiley, New York, 1988), pp. 390–393 and 404–405.
10. Wells, A.F., Structural Inorganic Chemistry, 4th ed. (Clarendon, Oxford, 1975), pp. 678–680.
11. Chassaing, P., ed. Mécanique des fluides - Eléments d'un premier parcours. Collection POLYTECH, ed. Cépaduès. 2000: Toulouse.
12. Zucrow, M.J. and J.D. Hoffman, eds. *Gas Dynamics*. ed. Wiley. Vol. 1. 1976: New York.
13. Bähringer, H., et al., *A study of the temperature dependences of the N₂ + N₂, N₄⁺ and O₂⁺ + O₂/O₄⁺ association reactions using the selected-ion flow-tube and drift-tube techniques*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1983. **52**(1): p. 25-41.
14. Rowe, B.R. and J.B. Marquette, *CRESU studies of ion/molecule reactions*. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1987. **80**(0): p. 239-254.
15. Jacobs, P.A., MBCNS - Report 7/98, in The University of Queensland, Australia, Department of Mechanical Engineering.
16. Alsmeyer, H., Density profiles in Argon and Nitrogen shock-waves measured by absorption of an electron-beam Journal of Fluid Mechanics, 1976. **74**(APR6): p. 497-513.
17. Linzer, M.a.D.F.H., Structure of shock fronts in Argon and Nitrogen. Physics of Fluids, 1963. **6**(12): p. 1661-1668.
18. Hawley, M., T.L. Mazely, L.K. Randeniya, R.S. Smith, X.K. Zeng, and M.A. Smith, A Free Jet Flow Reactor for Ion Molecule Reaction Studies at Very Low Energies. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1990. **97**(1): p. 55-86.
19. Randeniya, L.K.a.M.A.S., Gas-Phase reaction-rates of N₂⁺ with CH₄, O₂, and normal H₂ at very low-temperatures. Journal of Chemical Physics, 1991. **94**(1): p. 351-356.

20. Smith, M.A.a.M.H., Ion /Molecule reaction-rate coefficients at translational temperatures below 5 K - Selected bimolecular reactions of C_2H_2^+ AND NH_4^+ . *International Journal of Mass Spectrometry*, 1995. 149: p. 199-206.
21. Benidar, A., R. Georges, R. Le Doucen, J. Boisssoles, S. Hamon, A. Canosa, and B.R. Rowe, Uniform supersonic expansion for FTIR absorption spectroscopy: The $\nu(5)$ band of $(\text{NO})_2$ at 26 K. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2000. 199(1): p. 92-99.
22. Costes, M., N. Daugey, C. Naulin, A. Bergeat, F. Leonori, E. Segoloni, R. Petrucci, N. Balucani, and P. Casavecchia, Crossed-beam studies on the dynamics of the $\text{C}+\text{C}_2\text{H}_2$ interstellar reaction leading to linear and cyclic $\text{C}_3\text{H}+\text{H}$ and $\text{C}-3+\text{H}-2$. *Faraday Discussions*, 2006. 133: p. 157-176.
23. Guo, Y., X. Gu, F. Zhang, B.J. Sun, M.F. Tsai, A.H.H. Chang, and R.I. Kaiser, Unraveling the formation of HCPH(X) molecules in extraterrestrial environments: Crossed molecular beam study of the reaction of carbon atoms, C(P) , with phosphine, $\text{PH}_3(\text{X})$. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007. 111(17): p. 3241-3247.
24. Leonori, F., N. Balucani, G. Capozza, E. Segoloni, D. Stranges, and P. Casavecchia, Crossed beam studies of radical-radical reactions: $\text{O(P)}+\text{C}_3\text{H}_5$ (allyl). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007. 9(11): p. 1307-1311.
25. Rowe, B.R., G. Dupeyrat, J.B. Marquette, and P. Gaucherel, Study of the Reactions N_4^+ N_2 and O_2^+ O_4 from 20 to 160 K by the Cresu Technique. *Journal of Chemical Physics*, 1984. 80(10): p. 4915-4921.
26. Goulay, F., et al., *Electron attachment on HI and DI in a uniform supersonic flow: Thermalization of the electrons*. *The Journal of Chemical Physics*, 2004. **121**(3): p. 1303-1308.
27. L. Schott, *Plasma Diagnostics*, W. Lochte-Holtgreven (North-Holland, Amsterdam, 1968), p. 668.
28. Hotop, H., *Analyses of Ions and Electrons Resulting from Penning Ionization*. *Radiation Research*, 1974. **59**(2): p. 379-404.
29. Speck, T., et al., *Electron attachment in HBr and HCl*. *The Journal of Chemical Physics*, 2001. **114**(19): p. 8303-8309.
30. Le Garrec, J.L., et al., *Experimental studies of cold electron attachment to SF_6 , CF_3Br , and CCl_2F_2* . *The Journal of Chemical Physics*, 1997. **107**(1): p. 54-63.
31. Szamrej, I., et al., *Thermal electron attachment processes in halomethanes. Part I. CH_2Cl_2 , CHFCI_2 and CF_2Cl_2* . *Radiation Physics and Chemistry*, 1996. **47**(2): p. 269-273.

Chapitre III :

Photophysique des nanoparticules de carbone : Interaction des RX avec des nanoparticules de suie et étude par TOF-MS

III.1. Introduction

Un des intérêts novateurs du laboratoire d'Astrochimie expérimentale vise, depuis la dernière décennie, à étudier la morphologie et la dynamique de formation et destruction de la suie. Mitchell et al se sont d'abord intéressé à la caractérisation de la morphologie et la dynamique de formation de nanoparticules de suie avec la technique SAXS [1, 2].

Dans cette thématique « nanoparticules », Mitchell et al [3-6] ont mené une série d'études s'intéressant à l'interaction des nanoparticules de suie sous l'effet d'un rayonnement de haute énergie utilisant la technique synchrotron qu'on décrira par la suite. Ces expériences consistent à irradier des nanoparticules de suie agrégées, formées dans une flamme de diffusion d'éthylène avec un faisceau de rayons X ayant des énergies de 5 à 35 keV. Les expériences ont été réalisées sur la ligne de lumière ID09 à l'ESRF. Pour mesurer à la fois le courant des ions et électrons produits, Mitchell et al ont utilisé une sonde de Langmuir polarisable situé juste au-dessus du point d'entrée du faisceau de rayons X et au dessus du brûleur. Il a été constaté que le signal induit est un facteur de cinq supérieur à celle due à l'ionisation naturelle de la flamme, même si la densité d'atomes de carbone dans la suie est inférieure de deux ordres de grandeur que celle de l'air molécule.

Le mécanisme de cette ionisation est considéré comme un processus coopératif semblable à celle prédite par les astrophysiciens pour décrire la phénoménologie de l'interaction des rayons cosmiques avec des particules de poussière interstellaire [7-9]. Ce processus est illustré dans la Figure III.1.

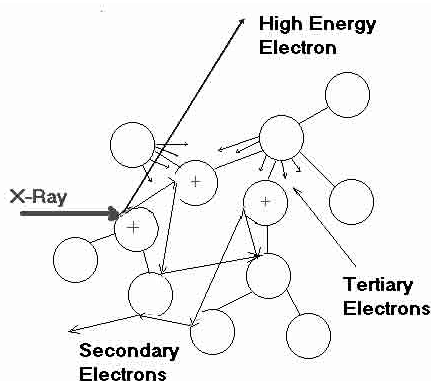


Figure III.1 Processus d'ionisation collective selon le modèle de Dwek. Cette interaction conduit à l'ionisation directe de la matière par des cascades d'émission d'électrons Auger.

Ce phénomène a été expliqué par un modèle [8], développé par Dwek et Smith pour comprendre l'effet de l'irradiation de particules de poussière interstellaire par les rayons X cosmiques provenant des étoiles chaudes voisines [10]. Dans ce modèle, un photoélectron primaire quitte la particule, un processus de relaxation par émission d'un électron Auger (262,4 eV) (le cas des agrégats de carbone) et effectue une cascade de diffusion le long de la structure agrégée de la particule (cf. Figure III.1). Cela conduit à la libération d'électrons secondaires par le même processus. Cependant, une autre partie de l'énergie du photon X incident sera déposée sur les particules [11]. La conséquence de ce processus est que la structure devient chargée électrostatiquement. Comme les distances entre les particules est

de l'ordre du nanomètre, un fort champ électrique interne ($\sim 100\text{V/m}$) provoque une « explosion coulombienne » produisant des fragments de particules agrégées plus petites.

La spectrométrie de masse peut alors être très complémentaire à l'étude de ce processus pour identifier ces fragments chargés qui s'éjectent. Ceci pourra expliquer le mécanisme de croissance et libération de molécules de poussière interstellaire dans des conditions extrêmes de températures ($\sim 10\text{K}$), un problème qui n'est toujours pas résolu en astrophysique [6, 11-16]. La démonstration de ces effets liés à la taille nanométrique de ces particules est également une étape fondamentale dans la compréhension de la photophysique des nanoparticules. La figure III.2 montre clairement l'évolution du signal des ions dans une flamme en fonction de la hauteur au dessus du brûleur.

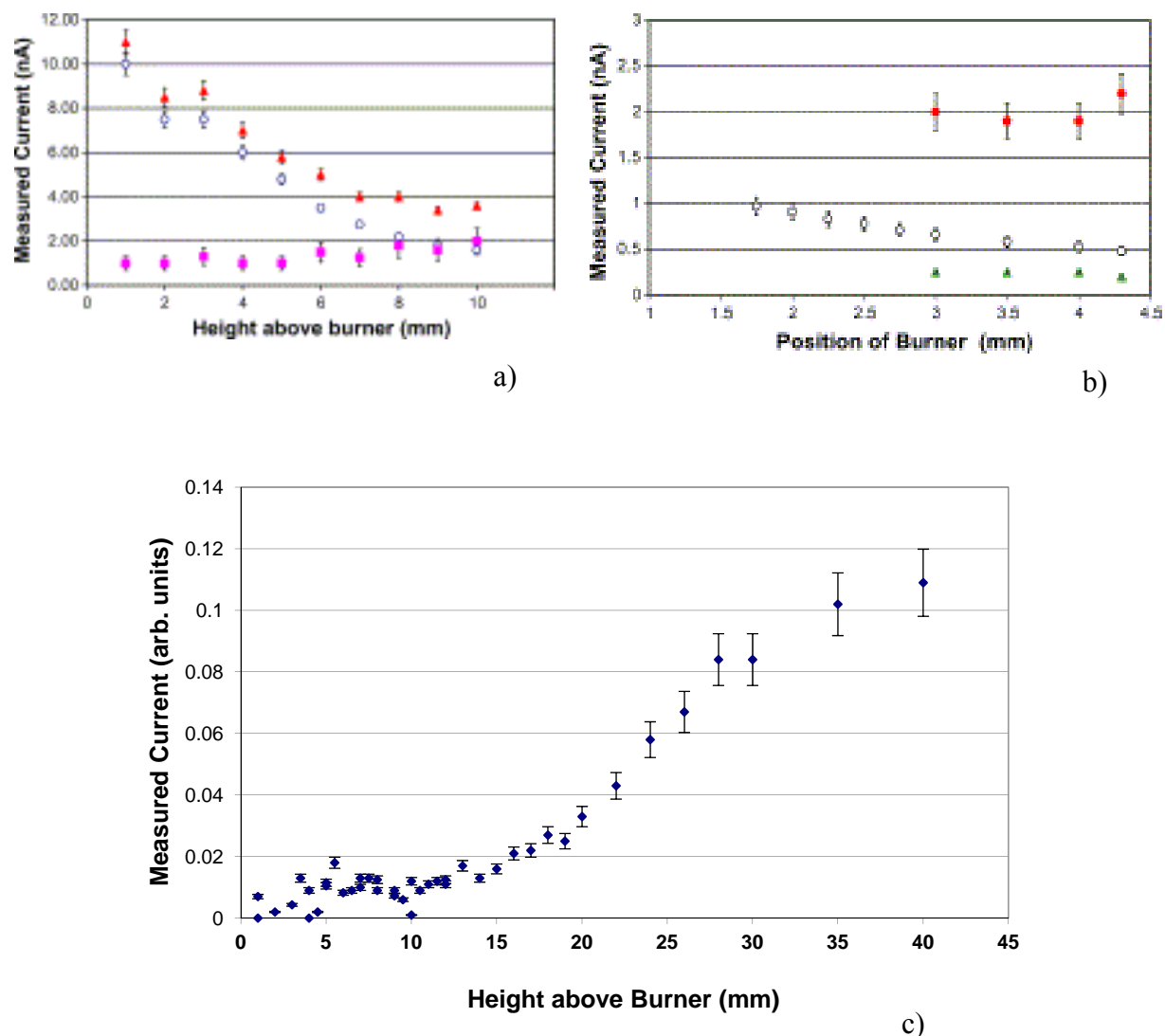


Figure III.2 Mesure des courants d'ionisation dans une flamme dans différents hauteurs au dessus du brûleur. Dans la figure a) (En triangles est le signal d'ionisation de la flamme avec un rayonnement VUV, en carrés celui de l'ionisation naturelle de la flamme (sans rayonnement) [17, 18] et en carrés blancs la différences des deux signaux) [5]. Dans la figure b) (les cercles pleins sont le signal d'ionisation de la flamme avec un rayonnement X, en cercles creus celui de la flamme sans rayonnement et en triangles pleins le signal avec rayonnement mais sans flamme) [3]. La figure c) montre aussi le signal d'ions mesuré dernièrement par Mitchell et al par un rayonnement X.

Tous ces éléments justifient alors notre volonté à reproduire ces expériences tout en s'intéressant à ce phénomène. Dans ce contexte, on s'est proposé de prouver la libération de petits fragments moléculaires chargés sous l'effet de l'irradiation des particules de suie par les rayons X. La gamme d'énergie des rayons X utilisés est (10eV-1keV) ce qui est susceptible de couper des liaisons C-C de type σ (524kJ/mol) et de type π (7kJ/mol) des nanoparticules de carbone [19].

III.2. Projet « Nanopleiades »

Contexte du Projet

Ce projet ANR qui a débuté en 2008 a été coordonné par le Synchrotron *SOLEIL* en collaboration avec le *CEA Saclay*, l'*Institut de Physique de Rennes* ainsi que l'*Institut de Chimie et Biochimie de Berlin*. Le but principal est de mener plusieurs expériences dont l'intérêt commun est l'étude de la photophysique des nanoparticules et leur dynamique d'ionisation et de défragmentation.

Dans le but de cette collaboration on a disposé de plusieurs techniques expérimentales mises à disposition par les différentes équipes notamment un spectromètre de masse à temps de vol provenant du *CEA*, un dispositif de production de suie de combustion fourni par *CORIA Rouen*, notre chambre de combustion ainsi que le rayonnement X de la ligne *PLEIADES*.

III.3. Techniques utilisées

III.3.1. Énergie synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par une particule chargée qui se déplace dans un champs magnétique et dont la trajectoire est déviée par ce champs magnétique. Ce rayonnement est émis en particulier par des électrons qui tournent dans un anneau de stockage avec des vitesses relativistes. Puisque ces particules modifient régulièrement leur course, leur vitesse change régulièrement, elles émettent alors de l'énergie (sous forme de photons X) qui correspond à l'accélération subie.

Le rayonnement synchrotron est un outil de choix pour développer des études résolues en temps, à la fois parce qu'il possède une structure naturellement pulsée (les impulsions délivrées sont de quelques dizaines de picosecondes voire quelque centaines de femtosecondes en d'autres modes), mais aussi parce que sa brillance permet des acquisitions avec des temps d'intégration extrêmement brefs (quelques secondes-dizaines de microsecondes) permettant par exemple un suivi de la dynamique réactionnel. Une autre approche, complémentaire du point de vue de la mécanique quantique, consiste à développer des études spectroscopiques à très haute résolution spectrale, il est alors possible d'accéder aux informations temporelles à des échelles d'autant plus courtes que la résolution atteinte sera bonne.

Thématique nanosciences-nanoparticules : L'intérêt marqué pour les nano-objets, dont les propriétés particulières liées aux effets de confinement liés à leur taille, suscite des études dynamiques pour la compréhension des phases de nucléation et de croissance. Des techniques d'absorption et de diffusion, permettent de mieux comprendre ces phénomènes complexes qui mettent souvent en jeu des états transitoires. Des lignes comme la ligne *PLEIADES* du synchrotron *SOLEIL* viennent compléter ces études et ont pour intérêts la caractérisation des surfaces des aérosols et nanoparticules libres en

phase gazeuse pour sonder la structure et les propriétés physicochimiques de ces espèces en utilisant des techniques de spectroscopie de RX.

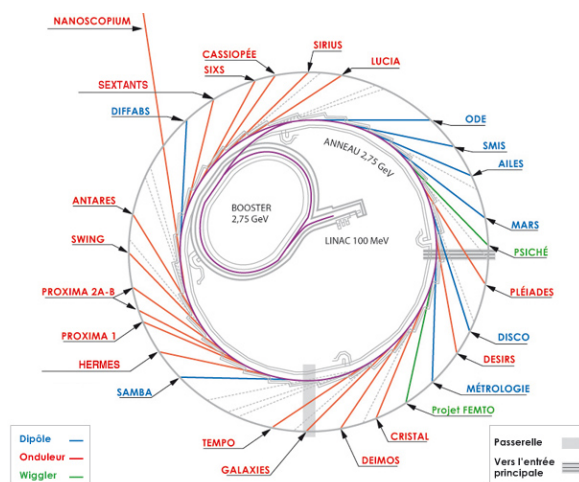


Figure III.3 Lignes de lumière du Synchrotron SOLEIL

Ligne de lumière PLÉIADES :

PLÉIADES est une ligne de lumière X-mous à ultra haute résolution (pouvoir résolvant ultime avoisinant les 10^5 à 50 eV) couvrant le domaine spectral entre 10 eV et 1 keV. Elle est dédiée aux études spectroscopiques de physique atomique et moléculaire en phase diluée (atomes, molécules, ions, agrégats, molécules adsorbées sur des surfaces).

Une caractéristique de la ligne c'est la pureté spectrale du faisceau de rayons X grâce à l'utilisation des onduleurs et aussi aux réseaux de diffraction. Trois montages expérimentaux sont installés de façon permanente sur la ligne de lumière : un spectromètre d'électrons à haute résolution (*Scienta R4000*), un montage de coïncidences entre des électrons Auger et des ions résolus en énergie et en angle (*EPICEA*), ainsi qu'un montage (*MAIA*) permettant les études de photoionisation d'ions (source *ECR*) positifs et négatifs. La ligne de lumière présente trois branches optiques avec des propriétés de focalisation du faisceau différentes. Deux de ces branches permettent aux utilisateurs d'installer leurs propres chambres expérimentales.

III.3.2. Technique TOF-MS

Principe général

L'analyseur à temps de vol ou TOF (pour Time-of-Flight) est un système où les ions sont accélérés par une tension U et parcourent une distance L pour atteindre le détecteur, un ion de masse m et de charge totale q aura une énergie cinétique E_c en sortie de la zone d'accélération (Figure III.4) puis réalise un vol libre jusqu'au détecteur. Connaissant la distance de vol, ainsi que l'énergie acquise par les particules, il est relativement facile de déterminer leurs différentes masses à condition de connaître leur charge.

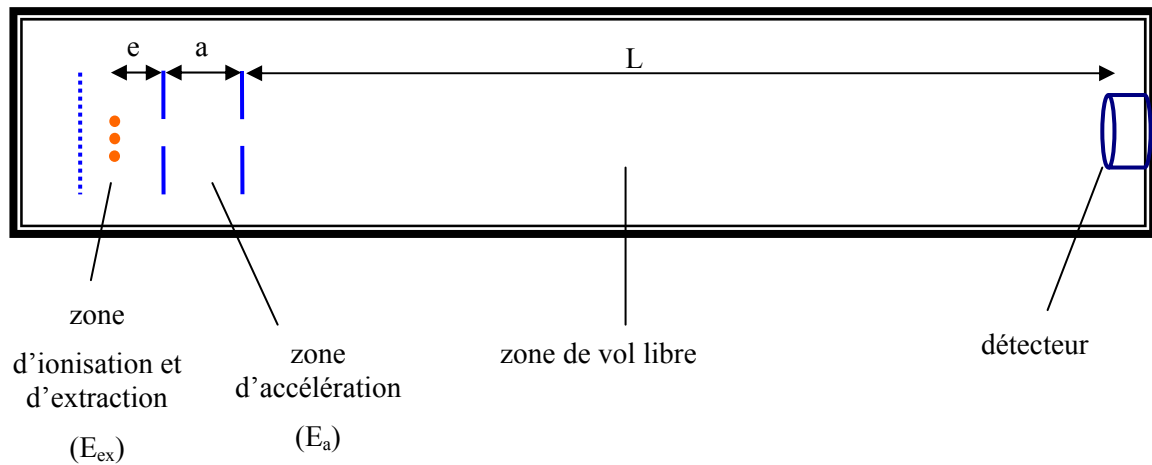


Figure III.4 Principe général d'un TOF-MS

De façon générale, toute particule de charge q , initialement au repos, et soumise à un potentiel U va acquérir une énergie cinétique telle que:

$$E_c = q \times U = \frac{m \times v^2}{2}$$

m : Masse de l'ion (Kg)

U : Potentiel appliqué (V)

Q : Charge de l'ion (C)

v : Vitesse de l'ion (m/s)

Le potentiel U est la somme de toutes les tensions appliquées dans le parcours de l'ion :

$$q \times U = U_0 + qeE_{ex} + qaE_a$$

U_0 , E_{ex} et E_a sont respectivement l'énergie cinétique initiale des particules, le champ d'extraction et le champ d'accélération. e et a sont respectivement les distances d'extraction et d'accélération.

On peut en déduire une vitesse :

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

Ce qui nous permet de déterminer un temps de vol comme ceci :

$$T = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2qU}}$$

T : temps de vol libre (s)

L : distance de vol libre (m)

Ce calcul simple est à la base du fonctionnement du TOF-MS. Le temps de vol libre ne dépend alors que du rapport m/q , les autres paramètres sont fixés étant donné un tube où ne règne aucune différence de potentiel et aussi un vide qui permet d'éviter d'éventuelles collisions. Le pouvoir de résolution dépend de la longueur L , de la résolution en temps du détecteur, de la durée des paquets d'ions et de la dispersion en énergie cinétique du faisceau de particules.

En configuration normale, l'axe du TOF-MS est orthogonal à l'axe de propagation du jet de particules chargées. C'est-à-dire que les particules à analyser sont extraites orthogonalement. Cela élimine la dispersion en énergie cinétique initiale et donc une très bonne résolution. La mesure du temps de vol des ions permettra donc de déterminer leur rapport m/z . Le facteur de proportionnalité entre t et m/z sera donc fonction de l'appareillage et des conditions expérimentales. En mode linéaire, l'analyse se fait dans le même axe de propagation du jet de particules. Le principal problème de cette technique est le manque de résolution. En effet, la dispersion énergétique des ions à l'entrée de l'analyseur entraîne une grande perte de résolution.

Cette dispersion pourra être compensée par l'introduction de systèmes qui permettent la refocalisation des ions à la fois sur le plan énergétique et sur le plan temporel comme le réflectron [20] et aussi le détecteur post-accélééré [21] (stage de *Romain Cadilhon* au *CEA Saclay*).

Le réflectron

Afin d'améliorer les performances des analyseurs TOF-MS linéaire, on peut l'utiliser en mode reflectron. Il s'agit d'un miroir composé d'une série d'électrodes portées à des potentiels croissants et permet de s'affranchir des effets de la distribution d'énergie cinétique initiale. Le champ électrostatique uniforme ainsi généré va permettre de pouvoir réfléchir les ions en fonction de leur énergie cinétique. En effet, les ions vont pénétrer d'autant plus profondément que leur énergie cinétique est grande. Ils vont donc parcourir un chemin plus grand. Ainsi, deux ions de même rapport m/z mais de vitesses initiales différentes vont être réfléchis de façon différente afin d'arriver sur le détecteur au même moment. De plus, le mode reflectron permet d'allonger le temps de vol des ions (Figure III.5) et par conséquent d'augmenter aussi la résolution en masse.

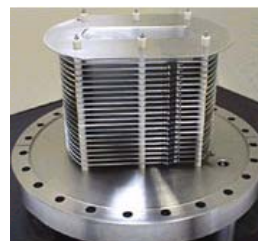
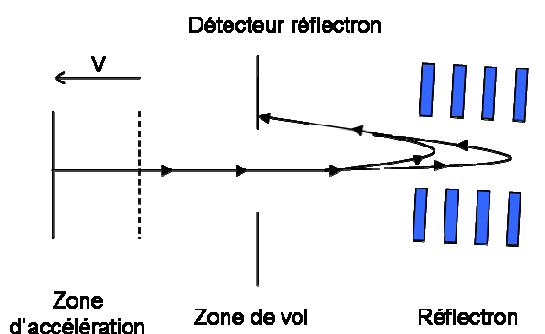


Figure III.5 Schéma illustrant le principe du miroir électrostatique. Deux ions de même rapport m/z mais de vitesses initiales différentes, vont être réfléchis de façon différente. L'ion le plus rapide, va pénétrer plus profondément. Il va donc parcourir un trajet plus long et arrivera ainsi en même temps que l'ion le moins rapide sur le détecteur

Détecteur à Galette de microcanaux (MCP detector)

Ce type de multiplicateur est constitué d'un tube rectiligne de très faible diamètre et de quelques mm de longueur revêtu intérieurement d'une couche semi-conductrice. Ces tubes sont empilés les uns contre les autres de façon à former une plaque épaisse [22]. Grâce à la tension appliquée entre les deux faces de celle-ci, il y a conversion des ions et multiplication des électrons secondaires. Ces derniers quittent la plaque et sont collectés par une anode de façon à compter les impulsions. Les spectromètres de masse sont généralement équipés d'un système de deux galettes de microcanaux montées en chevron séparées d'une anode de collection (cf. Figure III.6). Ce dispositif permet une plus grande dynamique de l'appareil et une meilleure détection des signaux ioniques de très faibles amplitudes, ce qui est souvent le cas lors des expériences de spectrométrie de masse où les fragments ioniques peuvent être minoritaires.



Figure III.6 Exemple d'un détecteur à double MCP en chevron avec anode séparée

III.3.3. Éléments de spectroscopie :

L'effet photoélectrique

C'est un processus par lequel le photon incident, cède toute son énergie à un électron des couches profondes qui est alors éjecté de l'atome : il y a absorption totale du photon et ionisation de l'atome. L'énergie de l'électron éjecté E_e est égale à l'énergie du photon incident $h\nu$, moins l'énergie de liaison de l'électron W_e qui a été éjecté :

$$E_{e-} = h\nu - |W_e|$$

Spectroscopie d'émission des RX

Spectrométrie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) : La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Lorsqu'un atome est bombardé par des rayons X ou des électrons de forte énergie, un électron est retiré d'une couche interne d'un atome, laissant une place vacante. C'est ce photoélectron que considère une analyse XPS. Cet effet est suivi d'une succession de cascades de relaxation. En effet un électron d'une couche de plus haute énergie peut venir remplir, cette lacune entraînant un dégagement d'énergie. Cette énergie peut :

- ✓ Causer l'émission d'un photon X : fluorescence X
- ✓ Être absorbée par un électron qui sera éjecté de l'atome (électron Auger). Ce phénomène est utilisé pour faire des analyses élémentaires de surface : c'est la « spectrométrie Auger (XAS) ».

III.4. Procédures expérimentales

III.4.1. Description du montage expérimental développé à Rennes

III.4.1.1. Introduction

L'expérience proposée consiste à utiliser un brûleur en verre produisant une flamme de prémélange (éthylène/air) dans une chambre maintenue à un pompage primaire. Les particules de suie générées sont transmises, via deux étages de pompage pour atteindre la chambre d'ionisation et croiser les rayons X provenant de la ligne de lumière « Pléiades » pour être ensuite acheminées vers le spectromètre de masse à temps de vol. Le brûleur et la chambre de combustion ont été construits à l'Université de Rennes alors que la chambre du spectromètre de masse a été construite par le CEA dans le cadre de ce projet ANR.

III.4.1.2. Production et ionisation de nanoparticules de suie

Comme le montre la Figure III.7, le montage se compose d'une chambre de combustion où se trouve le brûleur. Cette chambre est séparée par un skimmer 1 d'une deuxième chambre où se trouve la détente du gaz. Cette dernière contient un skimmer 2 (de diamètre $d_2=1\text{mm}$) aligné au premier pour affiner et focaliser le faisceau moléculaire créé. A ce système vient se coller la chambre d'ionisation à laquelle se joint le système de TOF-MS.

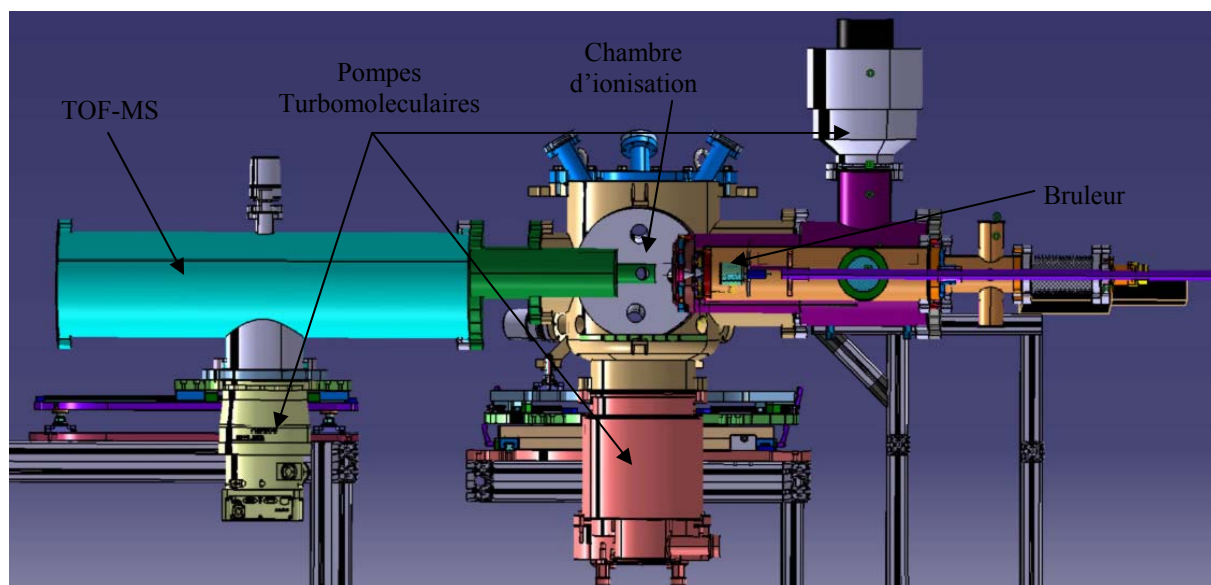


Figure III.7 Schéma général du dispositif d'étude d'ionisation de la suie dans le cadre du projet *NanoPleiades*

Durant ces expériences on a essayé d'ajuster au mieux les pressions dans la chambre de combustion pour trouver les bonnes conditions d'allumage du brûleur et de garantir un maximum de densité de nanoparticules produites. La pression dans la chambre de combustion est de environ (40-100 mbar), maintenue par un pompage primaire, alors que la chambre où il y a la première détente est maintenue à $\sim 10^{-4}$ mbar par le moyen de pompe turbomoléculaire. La chambre d'ionisation et du spectromètre de masse sont aussi maintenue respectivement à 10^{-6} mbar et 10^{-7} mbar par des pompes turbomoléculaires.

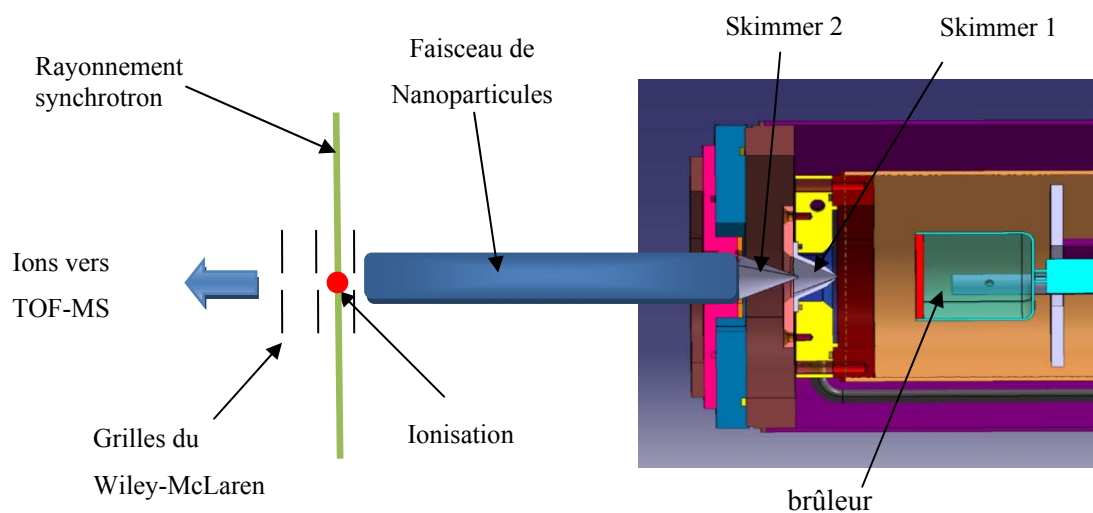


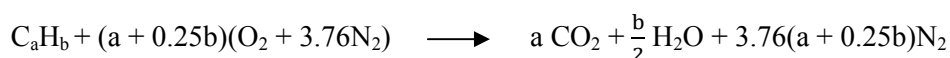
Figure III.8 Principe de production et d'ionisation des nanoparticules de suie



Figure III.9 Photographie de la chambre d'ionisation montrant l'assemblage de la chambre de combustion avec le TOF-MS

Conditions de production des nanoparticules de suie

Dans les conditions normales de fonctionnement d'une flamme d'un hydrocarbure prémélangée avec de l'air, on a généralement production d'espèces comme CO_2 , N_2 et H_2O avec des proportions variantes, pour une flamme d'un hydrocarbure C_aH_b et dans les conditions stoechiométriques, l'équation de la réaction de combustion est la suivante:



Pour garantir la production de quantité suffisante de suie, on peut définir un paramètre qui détermine la richesse de la flamme en carbone, les combustionnistes ont donc l'habitude de définir le rapport $\frac{\text{C}}{\text{O}}$ qui détermine l'excès de carbone contenu dans le carburant par rapport à la quantité d'oxygène que contient le comburant comme ceci :

$$\frac{\text{C}}{\text{O}} \equiv \frac{m_{\text{C}_a\text{H}_b}}{m_{\text{O}_2}} \equiv \frac{Q_m(\text{C}_a\text{H}_b)}{Q_m(\text{O}_2)}$$

Dans les conditions stoechiométriques:

$$\frac{\text{C}}{\text{O}} \equiv \frac{12a + b}{(a + 0.25b)36}$$

Avec $Q_m(\text{C}_a\text{H}_b)$ et $Q_m(\text{O}_2)$ sont respectivement les débits massique en slm de l'hydrocarbure et le comburant ici O_2 .

On définit alors le paramètre de richesse Φ de la flamme comme étant :

$$\Phi = \frac{\left[\frac{C}{O}\right]_{\text{flamme}}}{\left[\frac{C}{O}\right]_{\text{steo}}}$$

Durant nos expériences on a utilisé une flamme de prémélange d'éthylène C_2H_4 (Airliquide) avec de l'air (Airliquide: 21% O_2 / 79% N_2) dans des proportions différentes. Dans ce cas l'équation de la réaction devient:



Et le rapport de richesse est

$$\frac{C}{O} \sim 0.29$$

Pour ce rapport $\frac{C}{O} \sim 0.29$, on se trouve dans les conditions stoechiométriques pour lesquels le coefficient de richesse de la flamme vaut $\Phi = 1$. Durant ces expériences on ajustera les débits des gaz de la flamme pour avoir un coefficient de richesse $\Phi > 1$ caractérisant une flamme riche en suie.

III.4.1.3. Le spectromètre de masse du projet « Nanopleiades »

Le TOF-MS destiné au projet «*Nanopleiades*» est un prototype (Jordan TOF Products) fournit par le CEA dans le cadre de cet ANR qui se compose d'un dispositif Willey-McLarren, d'une zone de vol libre, d'un déflecteur, ainsi que d'un détecteur post-accélééré en mode linéaire. Il est aussi possible de l'utiliser en mode réflectron en refoulant le flux d'ions vers un deuxième détecteur grâce à un miroir électrostatique. Cependant, la caractéristique la plus importante des nanoparticules produites, leur taille, s'oppose à l'emploi de ce mode pourtant si pratique. Par conséquent nous l'avons utilisé en mode linéaire. Ce prototype était utilisé auparavant pour des expériences menées par Sublemontier et al [23] dans le but de caractériser des nanoparticules de silicium produites par pyrolyse laser [24].

Le dispositif Willey-McLarren:

Le Willey-McLarren (Figure III.10), du nom de ses inventeurs [25], a pour but l'extraction et l'accélération des nanoparticules issues du faisceau moléculaire.

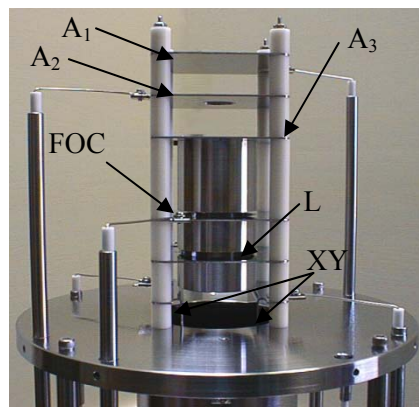


Figure III.10 Dispositif Willey-McLarren pour la production des ions

Ce TOF-MS fut le travail d'un stage de master 2 (stage de Romain Cadilhon) au CEA Saclay qui a consisté à adapter le système TOF-MS aux études des nanoparticules [24]. Sans trop rentrer dans les détails de ce travail, les principales améliorations concernaient le système d'extraction et de détection des nanoparticules ionisées. Dans le cas de nanoparticules, la configuration normale (mode orthogonal) du TOF-MS n'est plus valable. En effet la grande masse des nanoparticules leur confère une inertie très importante, et il faudrait imposer des potentiels gigantesques pour arriver à les extraire. Le montage standard est donc réadapté en apportant quelques modifications. Tout d'abord, l'extraction se fait colinéairement à la propagation du faisceau supersonique. De plus, pour améliorer le rapport signal/bruit ainsi que la durée de vie du détecteur, les ions sélectionnés sont légèrement défléchis après la zone d'accélération du Willey-McLarren. Ainsi seules les particules ionisées pourront atteindre le détecteur.

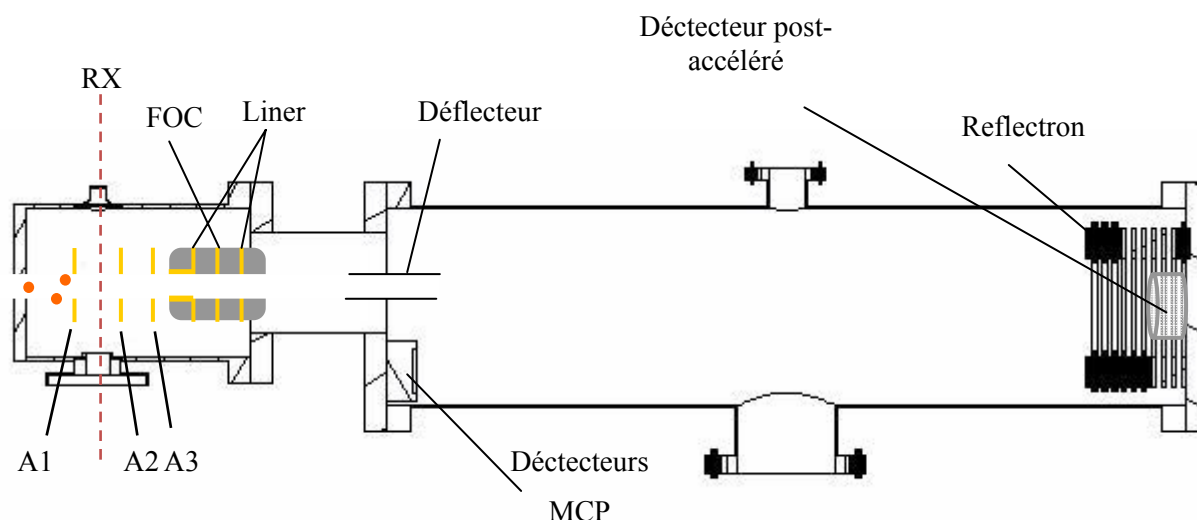


Figure III.11 Prototype de TOF-MS utilisé durant ces expériences

Estimation de la position du plan focal

En effet, il existe un phénomène de dispersion spatiale des ions au moment de l'extraction mis en évidence par Willey et McLarren lié à la ponctualité du rayonnement ionisant. Cependant, l'utilisation du Willey-McLarren permet de solutionner de manière quasi-totale ce problème. Il s'agit donc de faire coïncider le plan de focalisation avec le plan du détecteur. Les distances entre les plaques du Willey-McLarren et le détecteur étant fixées, la seule solution est faire varier le rapport des champs d'extraction et d'accélération. D'autre part, et contrairement aux spectromètres conventionnels utilisant des lasers comme rayonnement ionisant, la pulsation ne se fait pas au niveau du faisceau ionisant, puisqu'on utilise un rayonnement synchrotron qui est quasi-continu, mais en pulsant les grilles du Willey-McLarren par des potentiels de fréquence de 5kHz dont les valeurs sont listées dans le Tableau III.1 :

(VA1)	1000V
Extraction (VA2)	700V
Pulse d'extraction	300V (2μs-5kHz)
Déflexion (VXY)	60V
Rélectron (VR1)	700V
Rélectron (VR2)	1200V

Tableau III.1 Valeurs des potentiels utilisés dans cette expérience pour estimer la position du plan de focalisation

Cette focalisation nécessite alors une approximation de l'évolution de la vitesse dans le Willey-McLarren par un créneau afin de s'affranchir de l'évolution quadratique théorique du temps de vol en fonction de la masse. L'autre approche utilisée dans ce stage consiste à étalonner le TOF-MS de *Nanopleiades* par le calcul afin d'établir une courbe de réponse qui permet de déterminer une masse précise à partir d'un temps de vol. Ceci est réalisé en calculant les temps de vol de divers agrégats de particules de silicium.

III.4.1.4. Modélisation du jet libre

Dans ce qui suit on s'intéressera à la détermination de différentes grandeurs qui nous ont servis à la conception du dispositif, notamment les capacités de pompage utilisées et la dimension du skimmer 1 par une modélisation des conditions de production du faisceau de nanoparticules (Température, Pression et vitesse de l'écoulement). Pour ceci on va utiliser les définitions expliquées dans la section II.2.2 du chapitre II et aussi la référence [26].

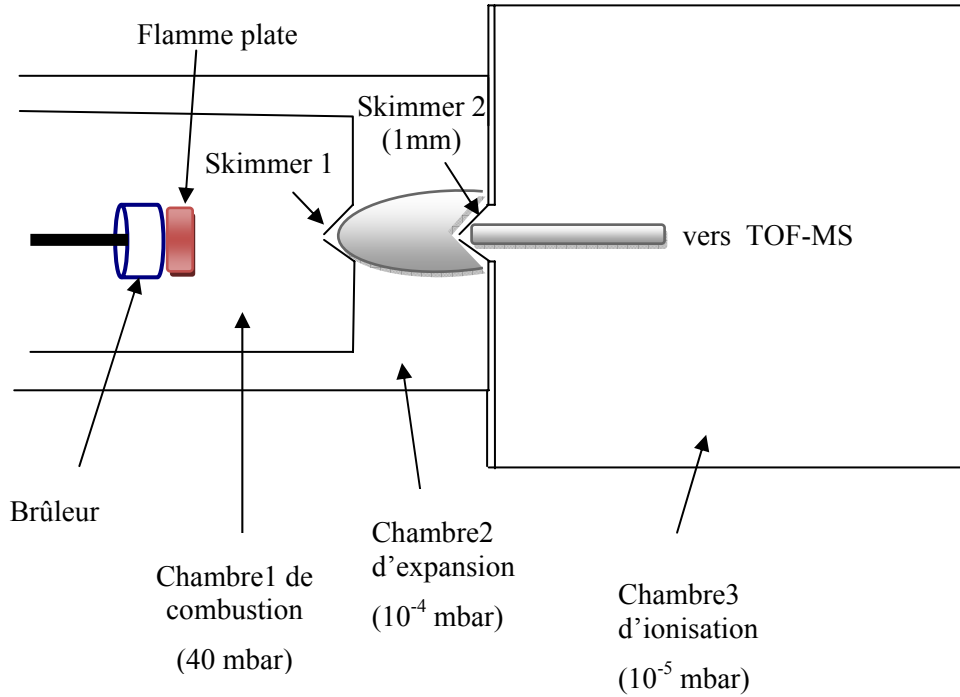


Figure III.12 Assemblage des caissons de l'expérience

Pour modéliser la nature du jet moléculaire on peut considérer, comme le montre la Figure III.12, deux chambres avec deux étages de pompage différentiels : première chambre de combustion maintenue à ($P_{\text{flamme}} \sim 40 \text{ mbar}$, $T_{\text{flamme}} \sim 2000\text{K}$) contenant le brûleur et une deuxième à $\sim 10^{-4} \text{ mbar}$ séparée de la première par un skimmer1 de diamètre ($d_1 = 0.3\text{mm}$). Or, dans une flamme, les principaux produits de combustion sont H_2O , CO_2 et N_2 de masses molaires respectivement $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.10^{-3} \text{ Kg/mol}$, $M_{\text{N}_2} = 28.10^{-3} \text{ Kg/mol}$ et $M_{\text{CO}_2} = 44.10^{-3} \text{ Kg/mol}$. La masse molaire dans la flamme est donc :

$$\rho_{\text{flamme}} = \frac{P_{\text{flamme}}}{RT_{\text{flamme}}} (2M_{\text{CO}_2} + 2M_{\text{H}_2\text{O}} + 11.28M_{\text{N}_2})$$

$$\rho_{\text{flamme}} = 10^{-2} \text{ Kg} \times \text{m}^{-3}$$

Au passage par le skimmer 1 et vu la différence de pression en amont et en aval de celui-ci, la vitesse du jet passe à Mach1, les propriétés du jet passe instantanément à des valeurs critiques (ρ_{critique} , P_{critique} , T_{critique}) tel que :

$$\rho_{\text{critique}} = \rho_{\text{Flamme}} \left(\frac{2}{\gamma_{\text{combustion}} + 1} \right)^{\frac{1}{\gamma_{\text{combustion}} - 1}}$$

$$P_{\text{critique}} = P_{\text{Flamme}} \left(\frac{2}{\gamma_{\text{combustion}} + 1} \right)^{\frac{\gamma_{\text{combustion}}}{\gamma_{\text{combustion}} - 1}}$$

$$T_{\text{critique}} = \frac{2 T_{\text{Flamme}}}{\gamma_{\text{combustion}} + 1}$$

Sachant que $\gamma_{\text{combustion}} = 1.25$, on trouve que :

$$\rho_{\text{critique}} = 5.306 \cdot 10^{-3} \text{ Kg.m}^{-3}$$

$$P_{\text{critique}} = 22.197 \text{ mbar}$$

$$T_{\text{critique}} = 1778 \text{ K}$$

Le gaz subit alors une accélération qui le fait refroidir et lui augmente sa vitesse ; au niveau du skimmer1 la vitesse du jet est :

$$v_{\text{critique}} = \sqrt{\frac{\gamma_{\text{combustion}} \cdot R \cdot T_{\text{critique}}}{\frac{2}{3} M_{\text{CO}_2} + \frac{1}{3} M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

$$v_{\text{critique}} = 723.113 \text{ m.s}^{-1}$$

A la sortie du skimmer 1, la vitesse du gaz passe à Mach1, pour cela il faut remplir la condition de différence entre les deux pressions en aval et en amont du skimmer 1 comme ceci :

$$\frac{P_{\text{ch1}}}{P_{\text{ch2}}} > G$$

G est une valeur qu'on calcule comme ceci :

$$G = \left(\frac{\gamma_{\text{combustion}} + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma_{\text{combustion}}}{\gamma_{\text{combustion}} - 1}}$$

Dans notre cas $G \sim 1.8$ et $\frac{P_{\text{ch1}}}{P_{\text{ch2}}} \sim 4 \times 10^5$, la condition de production d'un jet supersonique est donc bien remplie.

Caractérisation du jet libre après le premier skimmer

Dans les conditions d'un jet axisymétrique après une expansion d'un gaz supposé parfait, on peut estimer ce qu'on appelle la distance du disque de Mach x_M . C'est la distance de l'orifice du skimmer délimitant la zone de silence de la zone de perturbation selon l'axe de l'expansion x . On peut l'estimer comme ceci :

$$\frac{x_M}{d_1} = 0.67 \sqrt{\frac{P_{ch1}}{P_{ch2}}}$$

cette distance est donc estimée à une valeur de $\frac{x_M}{d_1} \sim 424$. D'autre part on peut définir le nombre de Mach du jet comme ceci [26]:

$$M = \delta^{\frac{\gamma-1}{j}} \left[C_1 + \frac{C_2}{(\delta)} + \frac{C_3}{(\delta)^2} + \frac{C_4}{(\delta)^3} \right]$$

telque

$$\delta = \frac{x}{d_1}$$

Cette expression est valable dans l'approximation où $\delta > 0.5$ ce qui est vérifié dans le cas où on choisit un skimmer de diamètre maximal de 1 mm. Les différents paramètres de cette équation sont explicités dans le tableau ci-dessous dans le cas d'un jet axisymétrique d'un gaz parfait [26]:

j	γ	C_1	C_2	C_3	C_4
1	5/3	3.232	-0.7563	0.3937	-0.0729

Pour une expansion isentropique d'un gaz idéal, on peut définir les paramètres suivants comme c'est déjà mentionné dans la section II.2.2 :

$$T = T_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-1} \quad (\text{III.1})$$

$$V = M \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{W}} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{III.2})$$

$$P = P_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (\text{III.3})$$

$$n = n_0 \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right)^{-\frac{1}{\gamma-1}} \quad (\text{III.4})$$

Ces équations définissent respectivement la température, la vitesse, la pression et la densité du gaz détendu. Ainsi, on peut représenter la variation de ces grandeurs en fonction de la distance x après la sortie du skimmer1 ainsi que de ses plusieurs diamètres pour pouvoir choisir les bonnes grandeurs pour la conception des caissons servant à cette expérience.

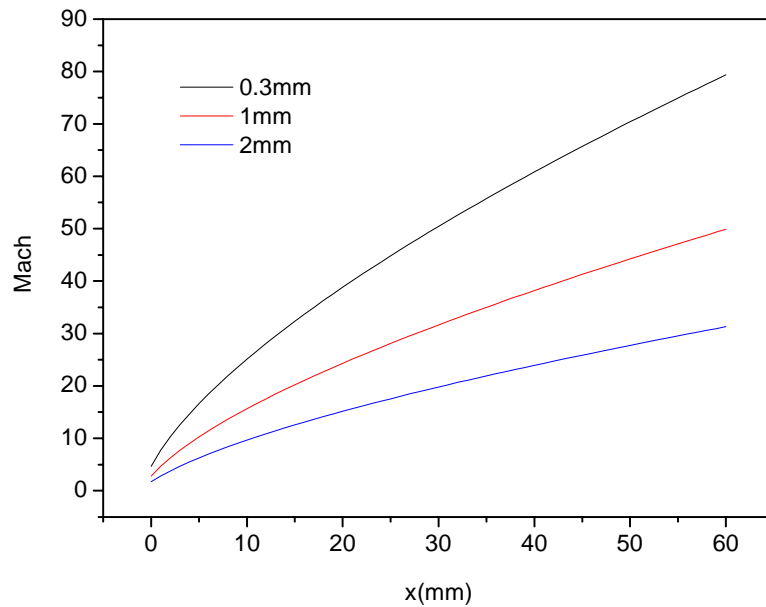


Figure III.13 Variation du nombre de mach en fonction de la distance x de l'expansion du jet pour plusieurs diamètres du skimmer 1

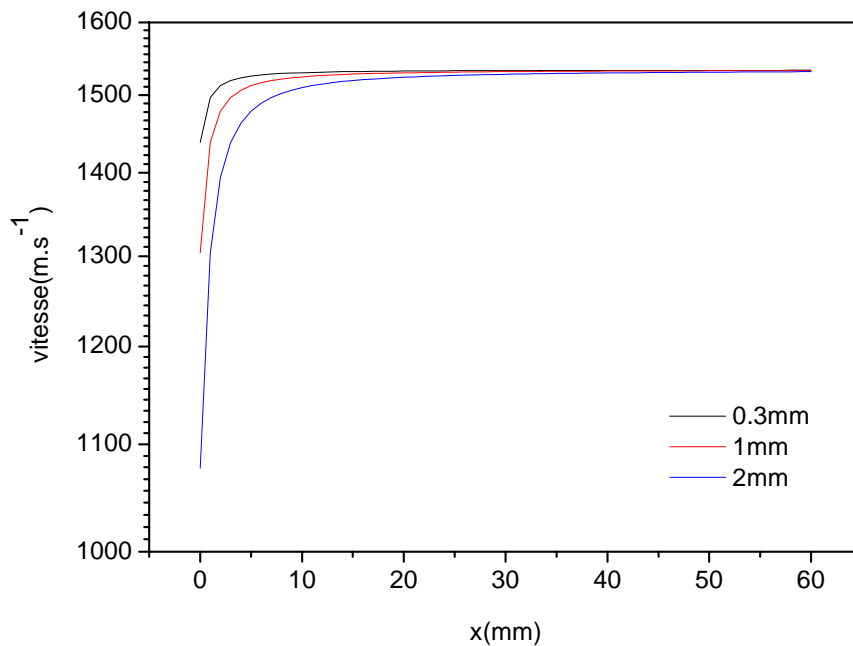


Figure III.14 Variation de la vitesse du jet en fonction de la distance x pour plusieurs diamètres du skimmer 1

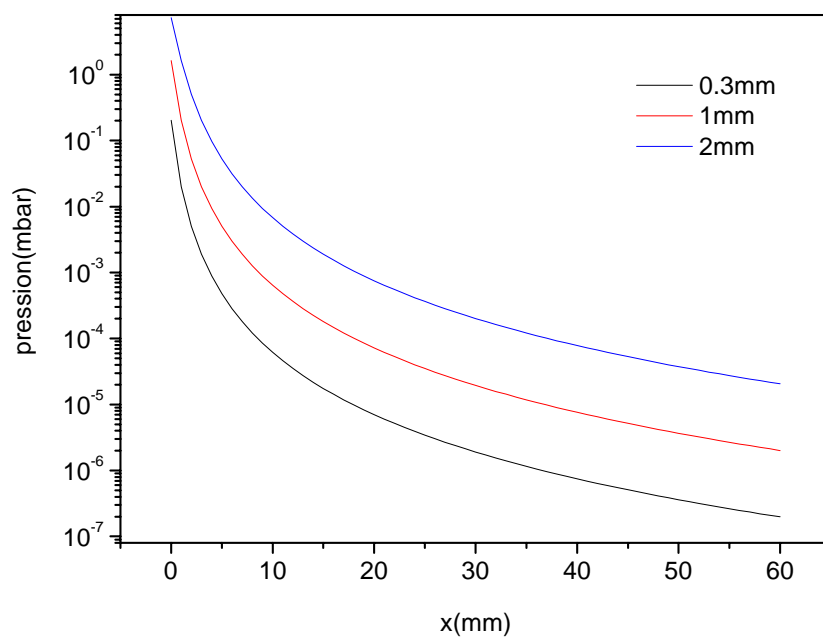


Figure III.15 Variation de la pression du jet en fonction de la distance x pour plusieurs diamètres du skimmer 1

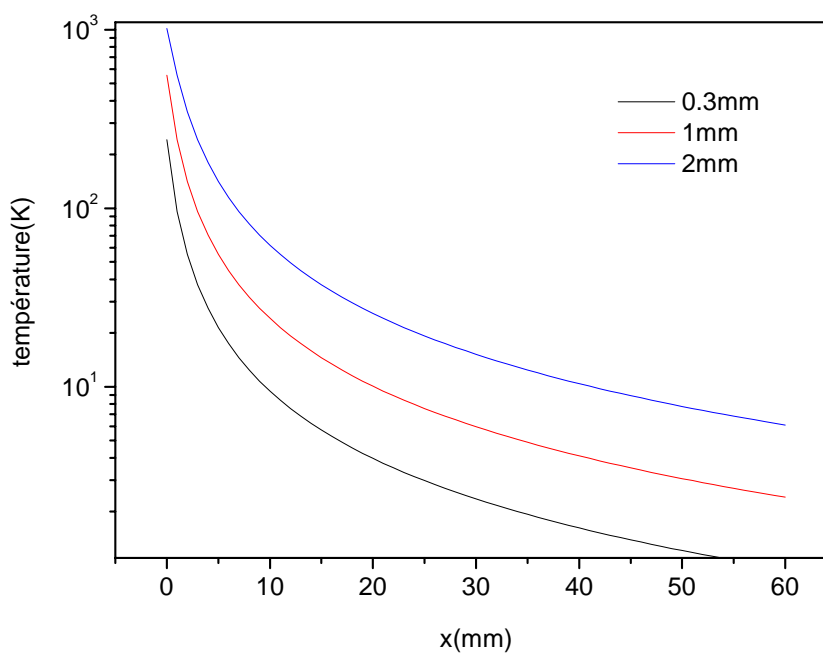


Figure III.16 Variation de la température du jet en fonction de la distance x pour plusieurs diamètres du skimmer 1

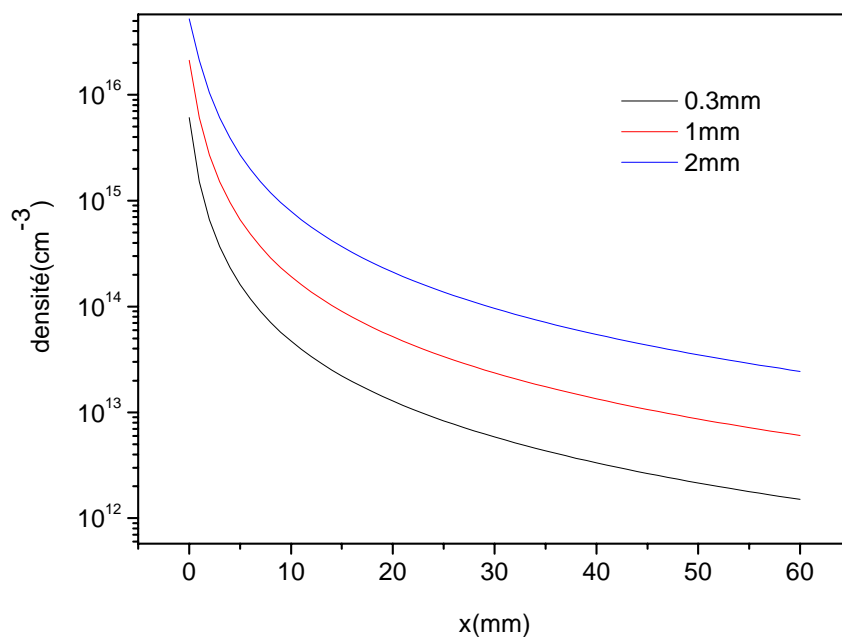


Figure III.17 Variation de la densité du jet en fonction de la distance x à plusieurs diamètres du skimmer 1

La contrainte mécanique de l'assemblage des caissons nous a obligé à fixer la distance entre les deux skimmers à ~ 16 mm. Par ailleurs, une valeur du diamètre d_1 du skimmer de 0.3 mm a été choisie comme compromis pour produire suffisamment de particules et aussi protéger le reste du dispositif des remontées de pression. Ces valeurs nous assurent des conditions stables du jet avec une vitesse constante ~ 1530 m/s, une densité suffisante de 10^{13} - 10^{14} cm⁻³ et une pression de la chambre 2 avoisinant les 10^{-4} mbar.

III.4.1.5. Résultats expérimentaux et discussion

La Figure III.18 montre l'assemblage de la chambre de combustion avec celle de l'ionisation ainsi que du TOF-MS.

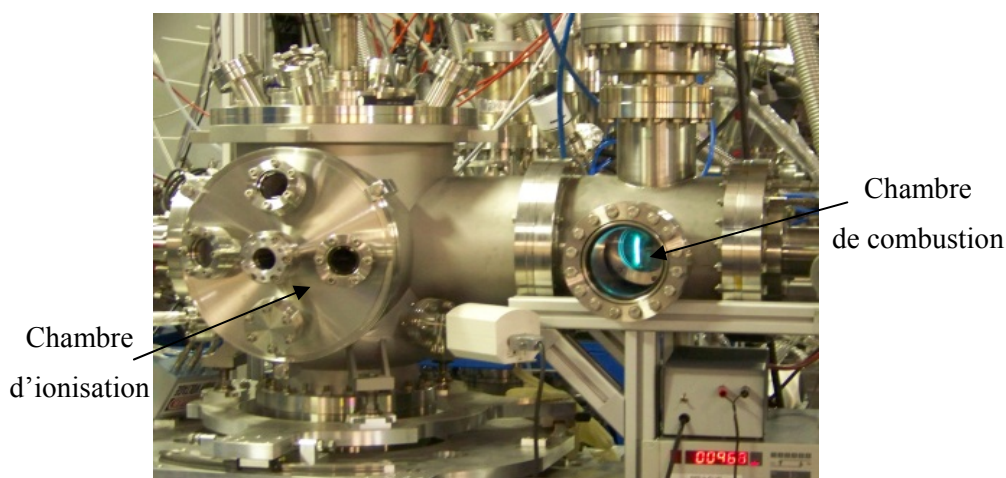


Figure III.18. Photographie du montage *Nanopleiades* avec la flamme allumée

Durant ces expériences on a fixé une pression de 40-60 mbar au niveau de la chambre de combustion pour garantir la stabilité de la flamme avec des débits de 180 sccm d'éthylène et 2 slm d'air prémélangés avant introduction dans le brûleur pour garantir un rapport de richesse $\Phi \sim 1.22$.

Les particules de grandes masses posent un problème de détection pour la MCP à cause de leurs faibles vitesses d'impact, pour s'en affranchir on a utilisé un système de post accélération en mode linéaire qui peut jouer un rôle important dans l'accélération de ces particules lourdes et ainsi améliorer le signal de détection de la MCP. Les principes de fonctionnement de ce détecteur sont détaillés dans la référence

L'un des problèmes majeurs que nous avons rencontré est d'aligner le faisceau moléculaire avec celui du synchrotron. D'autre part, l'espace délimitant les deux chambres 1 et 2 n'était pas suffisamment grand pour permettre un bon pompage et donc atteindre une valeur de 10^{-4} mbar dans la chambre 2. A ceci s'ajoute la limitation du pompage dans la chambre d'ionisation et du spectromètre de masse, la chose qui nous a obligé à réduire les pressions dans la chambre de combustion et la chambre 2 (10^{-3} mbar) ce qui limite la production de suffisamment de suie.

La Figure III.19 présente un spectre de masse de cette expérience identifiant plusieurs produits ioniques présents dans le gaz. Ainsi on n'a pas pu identifier la présence des nanoparticules chargées ou de leurs fragments carbonés pouvant apparaître à grandes masses. Ceci peut être expliqué par l'insuffisance de la densité de suie produite ou aussi par le fait de ne pas bien focaliser le faisceau moléculaire pour des raisons de dynamique. L'assemblage mécanique des chambres 1 et 2 ne nous a pas permis de modifier la distance entre les deux skimmers pour améliorer le pompage et ainsi baisser la contribution du gaz résiduel aux spectres de masse.

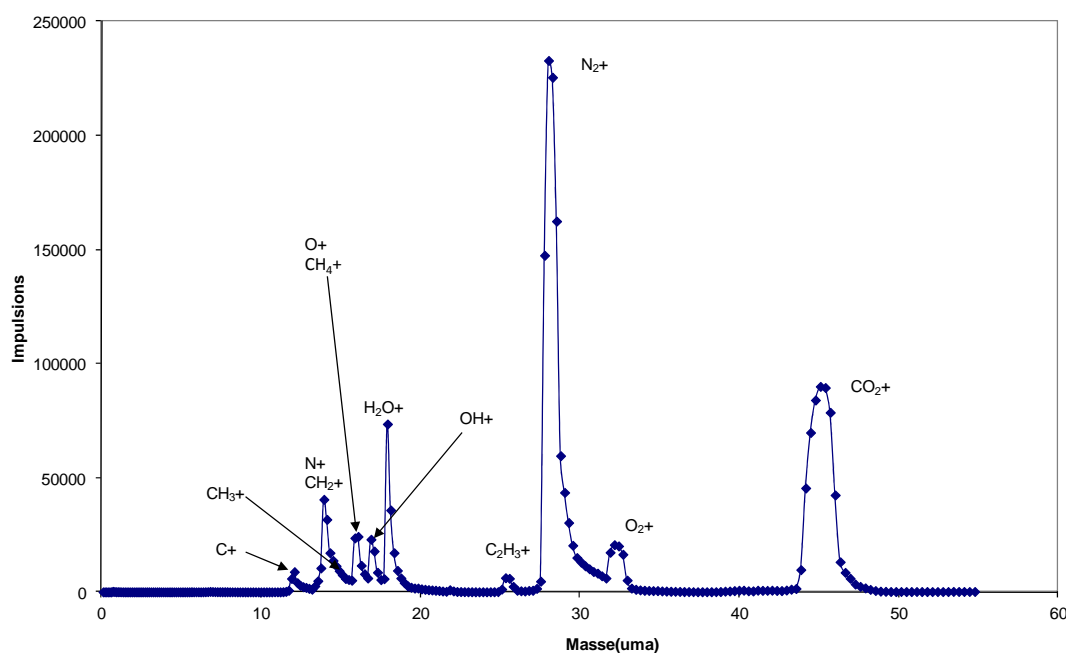


Figure III.19 Spectre de masse obtenu en utilisant les conditions et les réglages mentionnés ci-dessus

III.4.2. Description du montage expérimental CEA/CORIA

III.4.2.1. Introduction

Dans cette même thématique d'étude de l'interaction des nanoparticules de carbone avec un rayonnement synchrotron, l'équipe astrochimie expérimentale était impliquée dans la réalisation d'une expérience similaire à celle qu'on vient de détailler dans le but de vérifier et confirmer les précédents résultats. Cette expérience repose sur un moyen différents de génération de nanoparticules de suie qu'est un assemblage de la machine CAST provenant de nos collaborateurs du laboratoire CORIA (INSA Rouen) combinée à une lentille aérodynamique développée au synchrotron SOLEIL pour ce type d'expériences. La méthode d'analyse utilisée étant toujours la spectrométrie TOF-MS couplée au rayonnement synchrotron. Dans ce qui suit, on détaillera sans trop rentrer dans les détails ce dispositif et on finira par une discussion de quelques résultats obtenus en vue de vérifier ceux de notre expérience avec le brûleur.

III.4.2.2. Production des nanoparticules de suie

Durant ces expériences on a disposé d'une machine appelée CAST pour produire des nanoparticules de combustion générées par une flamme de diffusion de propane.

La machine CAST

Dans un brûleur CAST (Combustion Aerosol STANDARD de Jing-Cast Technology), les particules de suie sont formées dans une flamme de diffusion par pyrolyse d'hydrocarbures (propane). Le brûleur CAST permet aux particules de suie de s'échapper de la flamme sans contact avec l'oxygène. Ensuite le jet de particules est mélangé avec un gaz porteur afin d'empêcher des processus de combustion additionnelle dans le jet, de stabiliser les particules de suie et d'éviter leur condensation.

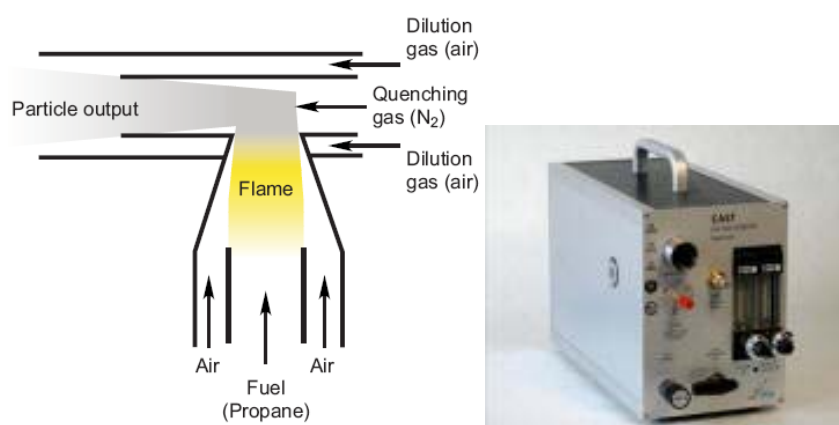


Figure III.20 Principe et photographie de la machine mini CAST 5200 utilisée durant ces expériences

Cette machine dispose ainsi de plusieurs avantages :

- ✓ Elle produit des particules de suie de combustion
- ✓ Taille des nanoparticules réglable dans la plage de 20 à 200 nm
- ✓ Granulométrie des nanoparticules déjà caractérisée
- ✓ Concentration de nanoparticules jusqu'à 10^8 particules/cm³
- ✓ Grande stabilité (taille et concentration) et reproductibilité des caractéristiques physiques et chimiques
- ✓ Pas d'effet de condensation de l'eau ni de contamination dans le flux de particules générées
- ✓ Simple à utiliser, équipée d'un hublot en verre pour l'inspection de la flamme
- ✓ Portable et sécurisée

Analyse DMA(SMPS)

En parallèle à l'injection des nanoparticules dans la lentille aérodynamique on effectue sur celles-ci une analyse granulométrique DMA (analyse de mobilité différentielle) en utilisant la technique SMPS. Le (Scanning Mobility Particle Sizer ou Spectromètre de mobilité électrique) SMPS est basée sur le principe de la mobilité d'une particule chargée dans un champ électrique. Les particules entrant dans le système sont neutralisés (en utilisant une source radioactive) de telle sorte qu'ils aient une distribution de charge d'équilibre. Ils sont ensuite reconduits vers un analyseur (DMA), où l'aérosol est classé en fonction de sa mobilité électrique pour remonter ensuite à la distribution en taille. Les particules passent enfin par un compteur qui détermine la concentration en particules de chaque taille.

Cette méthode assez sélective en taille et en densité dispose des qualités de caractérisation tel que :

- ✓ Mesure de la granulométrie entre 0,005 et 1,1 μm
- ✓ Mesure de concentration de 0,01 à 10^7 particule/cm³

III.4.2.3. La lentille aérodynamique

La lentille aérodynamique est un dispositif qui est utilisée pour générer un faisceau de particules focalisé par l'utilisation d'une série de contractions et des expansions axisymétriques [27]. Dans la conception originale du système de lentille aérodynamique (Liu et al [28, 29]), les aérosols échantillonnés passent à travers une orifice de limitation de pression vers des lentilles qui fonctionnent à de plus faibles pressions, subissant ainsi une chute de pression à travers chaque lentille. En règle générale une série de trois à cinq lentilles sont alignées pour concentrer les particules sphériques dont la taille varie de 25 à 250 nm en un faisceau étroit. Le faisceau de particules collimaté est ensuite injecté à travers une buse de sortie vers la chambre de détection maintenue à une pression très faible. La plupart des systèmes de lentilles utilisés aujourd'hui sont de conception similaire au système décrit par Liu et al y compris celle utilisée durant cette expérience.

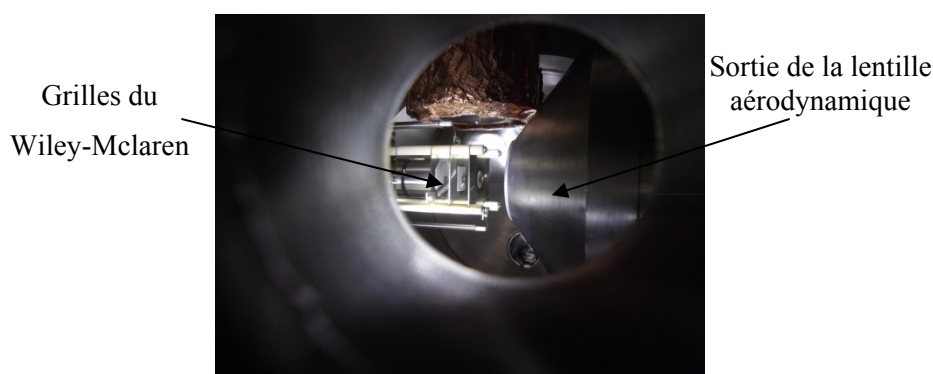


Figure III.21 Photographie de l'assemblage de la lentille aérodynamique avec le TOF-MS

Détecteur d'électrons

Il s'agit d'une Galette de microcanaux (MCP) qu'on a utilisé pour détecter la présence des photoélectrons produits et aussi l'alignement des deux faisceaux moléculaires et celui des rayons X. Ce détecteur est placé perpendiculairement au plan d'intersection des deux faisceaux. Cette MCP était configurée en mode de détections d'électrons comme c'est déjà expliqué dans la Figure III.6.

III.4.2.4. Résultats expérimentaux et discussion

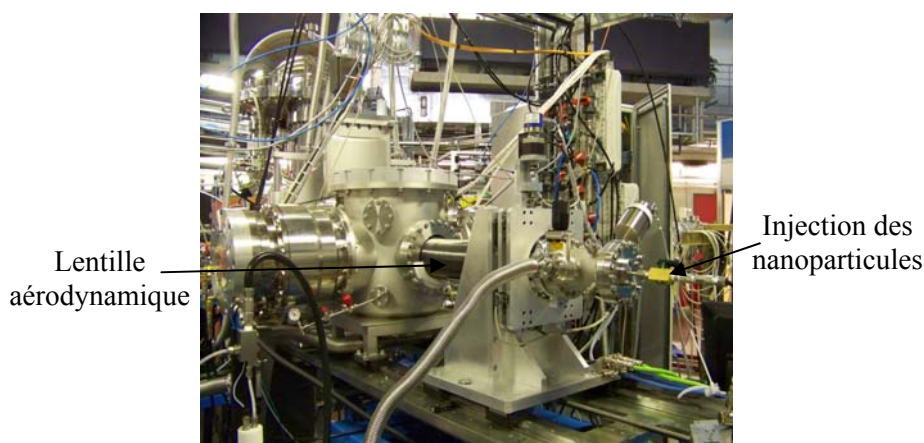


Figure III.22 Montage avec la lentille aérodynamique

Durant cette expérience on a généré, grâce au dispositif CAST, des nanoparticules de suie de combustion d'environ 100 nm de taille qu'on a injecté après vérification de leur granulométrie ($\sim 10^6$ particules/cm³), à travers la lentille aérodynamique pour ensuite atteindre la chambre de mesure. Au préalable, on a commencé par détecter l'alignement des deux faisceaux synchrotron et moléculaire produit par la lentille aérodynamique. Pour ceci on a cherché le signal des électrons émis par photoionisation avec un détecteur MCP en mode (Total electron yield ou electron emitted collection)

en réglant l'énergie des RX au seuil d'ionisation du carbone (262.4eV). Cependant on n'a pas pu avoir un signal montrant l'existence de tels processus. Cependant, comme le montre la Figure III., on peut voir la croissance d'un dépôt de particules carbonées sur les grilles du Wiley-Mclaren. Ceci montre une preuve du passage d'un faisceau de nanoparticules à travers des grilles.



Figure III.23 Croissance de carbone par déposition sur la grille du Wiley-Mclaren après une injection continue de particules

La Figure III.24 montre un spectre de masse des espèces ioniques produites dans le faisceau moléculaire. On a pu ainsi identifier plusieurs pics en masse correspondant aux fragments carbonés mais pas de signal de nanoparticules à plus grandes masses.

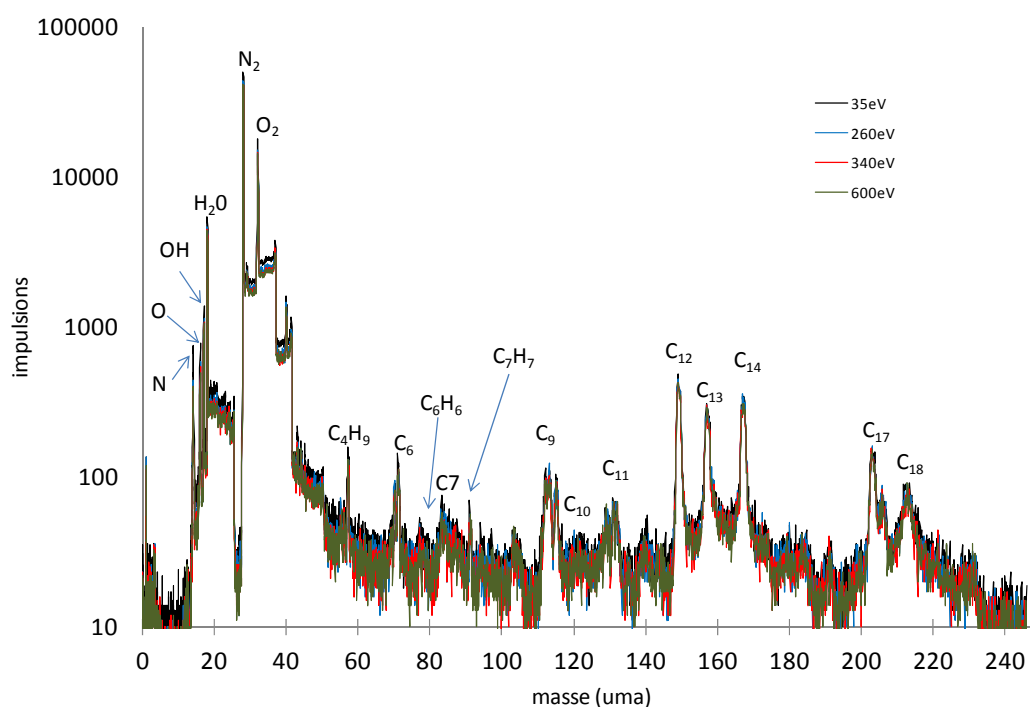


Figure III.24 Spectre de masse à plusieurs énergies du synchrotron

Après comparaison des résultats des deux expériences, on peut en conclure quant aux plusieurs causes d'absence d'un signal des nanoparticules :

- ✓ D'abord, la possibilité de mauvaise focalisation du faisceau moléculaire avec celui des rayons X
- ✓ D'autre part la contribution du gaz résiduel peut fortement influencer le signal des nanoparticules, ainsi dans les deux expériences on n'a pas pu varier ce paramètre à cause du montage mécanique déjà conçu.
- ✓ Un problème plus fondamental consiste en la possibilité de problème de section efficace d'interaction des rayons X avec les particules de suie. En effet on remarque que le signal à faibles énergies utilisées est plus grand que celui qu'à plus grandes énergies. Il en sort la nécessité de faire des études complémentaires pour déterminer la section efficace de l'interaction photon X et particule en fonction des données expérimentales pour déterminer l'énergie des photons X adéquates pour un maximum de signal d'ionisation des nanoparticules.

Conclusion

Durant ces expériences menées au synchrotron SOLEIL, on a pu mettre en œuvre un système de production de suie de combustion pour étudier l'interaction de nanoparticules carbonées avec un rayonnement X mous. Cette voie n'a pas abouti à des résultats probants.

Ce système nécessite ainsi plusieurs améliorations d'un point de vue mécanique et fondamental. D'abord de meilleure condition d'allumage de la flamme sous vide, ainsi que l'amélioration du pompage entre les chambres pour garantir la production d'un jet focalisé tout en diminuant aussi la contribution du gaz résiduel. La nécessité d'une méthode in situ pour vérifier l'existence du faisceau moléculaire s'avère aussi pratique comme l'utilisation d'une microbalance. Sur un plan plus fondamental, il est nécessaire d'effectuer une étude de dynamique plus approfondie sur la nature du jet produit pour caractériser d'abord son intensité le long de la détente [30] ainsi que son interaction avec le rayonnement X pour déterminer une section efficace optimale en fonction des conditions expérimentales de l'expérience.

Références

1. Mitchell, J.B.A., et al., *Demonstration of soot particle resizing in an ethylene flame by small angle x-ray scattering*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(12): p. 124918-5.
2. Eli Dwek, V.Z., Richard G. Arendt, Randall K. Smith. *Probing Interstellar Dust Models Through SAXS (Small Angle X-Ray Scattering)*. in "Astrophysics of Dust", eds. A. N. Witt, G. C. Clayton, and B. T. Draine (2004).
3. Mitchell, J.B.A., et al., *A new apparatus for the measurement of X-ray absorption by flame generated particles*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **207**(2): p. 227-231.
4. Mitchell, J.B.A.L., J. L.; Rebrion-Rowe, C.; Travers, D.; Rowe, B. R.; Biennier, L.; di Stasio, S.; Wulff, M. *Absorption of X-Rays by Nanoparticle Aggregates*. in *American Physical Society, 57th Gaseous Electronics Conference, 26-29 September, 2004, Shannon, Republic of Ireland, MEETING ID: GEC04., abstract PT2.032*.
5. LeGarrec, J.L., et al., *A study of the interaction of VUV light with soot nanoparticles*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2004. **222**: p. 130-134.
6. J. B. A. Mitchell, C.R.-R., J.-L. LeGarrec, G. Taupier, N. Huby and M. Wulff, *Nanoparticle destruction by X-ray absorption* A&A 386 (2) 743-747 (2002)
7. Draine, E.W.a.B.T., *Dust Sublimation by Gamma-ray Bursts and Its Implications*. The Astrophysical Journal, 2000. **537**(2): p. 796.
8. Dwek, E.S., R. K., *Energy Deposition and Photoelectric Emission from the Interaction of 10 eV to 1 MeV Photons with Interstellar Dust Particles*. Astrophysical Journal v.459, p.686.
9. Eli, W., *High-Energy Cosmic Rays from Gamma-Ray Burst Sources: A Stronger Case*. The Astrophysical Journal, 2004. **606**(2): p. 988.
10. Neuhauser, R., *Low-Mass Pre-Main Sequence Stars and Their X-ray Emission*. Science, 1997. **276**(5317): p. 1363-1370.
11. B. T. Draine, A.L., *Infrared Emission from Interstellar Dust. I. Stochastic Heating of Small Grains*. Astrophys.J.551:807-824,2001.
12. Vaillancourt, J.E., *Polarized Emission from Interstellar Dust*. EAS Publications Series, 23 , pp 147-164.doi:10.1051/eas:2007010 2007.
13. Joseph, C.W.a.B.T.D., *Photoelectric Emission from Interstellar Dust: Grain Charging and Gas Heating*. The Astrophysical Journal Supplement Series, 2001. **134**(2): p. 263.
14. Joseph, C.W.a.B.T.D.a.D.K.B., *Photoelectric Emission from Dust Grains Exposed to Extreme Ultraviolet and X-Ray Radiation*. The Astrophysical Journal, 2006. **645**(2): p. 1188.
15. Aigen Li, B.T.D., *Infrared Emission from Interstellar Dust. II. The Diffuse Interstellar Medium*. Astrophys.J.554:778-802,2001.
16. Herbst, E. and W. Klemperer, *The formation of interstellar molecules*. Physics Today, 1976. **29**(6): p. 32-39.
17. Fialkov, A.B., Prog. Ener. Combust. Sci., 23, 399.
18. Tanner, S.D., J.M. Goodings, and D.K. Bohme, *Hydrocarbon ions in fuel-rich, CH₄-C₂H₂-O₂ flames as a probe for the initiation of soot: an experimental approach*. Canadian Journal of Chemistry, 1981. **59**(12): p. 1760-1770.

19. Stipe, C.B., et al., *Nanoparticle production by UV irradiation of combustion generated soot particles*. 2004.
20. Xian, F., C.L. Hendrickson, and A.G. Marshall, *High Resolution Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry. **84**(2): p. 708-719.
21. Gilmore, I.S. and M.P. Seah, *Ion detection efficiency in SIMS: - Dependencies on energy, mass and composition for microchannel plates used in mass spectrometry*. International Journal of Mass Spectrometry, 2000. **202**(1): p. 217-229.
22. wisa, j.l., *microchannel plate detectors*. Nuclear Instruments and Methods, vol.162, 1979, pages 587-601.
23. Sublemontier O., P.D., Bougeard M., Gaveau M.-A., Reynaud C. *Time-of-Flight Mass Spectrometry for Nanoparticles Synthesis Diagnostic and Interaction with Synchrotron Radiation Studies*. in *Structure and Dynamics of Nano-objects using Short Wavelength Radiation*. 2010. Porticcio, France.
24. Sublemontier, O., et al., *CO2 laser-driven pyrolysis synthesis of silicon nanocrystals and applications*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **483**: p. 499-502.
25. Wiley, W.C. and I.H. McLaren, *Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution*. Review of Scientific Instruments, 1955. **26**(12): p. 1150-1157.
26. scoles, G., *Atomic and molecular beam methods*. Vol. 1. 1988, New York-oxford.
27. Xiaoliang, W., McMurry, and H. Peter, *A design tool for aerodynamic lens systems*. Vol. 40. 2006, Colchester, ROYAUME-UNI: Taylor & Francis. 15.
28. Liu, p.l.; Ziemann, pj (Ziemann, pj); Kittelson, db (Kittelson, db); McMurry, ph (McMurry, ph), *generating particle beams of controlled dimensions and divergence .1. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions*. aerosol science and technology volume: 22 issue: 3 pages: 293-313 1995.
29. Liu, p.l.; Ziemann, pj (Ziemann, pj); Kittelson, db (Kittelson, db); McMurry, ph (McMurry, ph), *generating particle beams of controlled dimensions and divergence .2. experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions*. aerosol science and technology volume: 22 issue: 3 pages: 314-324, 1995.
30. LeRoy, R.L., T.R. Govers, and J.M. Deckers, *Supersonic molecular beam intensities*. Canadian Journal of Chemistry, 1970. **48**(6): p. 927-933.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, j'ai travaillé sur les processus chimiques impliquant des petites molécules et sur des processus physiques impliquant des nanoparticules. Mes travaux couvrent une large gamme de températures (40 à 1116K). Au-delà des aspects fondamentaux, les intérêts de ces études sont multiples et incluent la combustion, les plasmas et les milieux astrophysiques.

Mes recherches ont été menées à l'aide de techniques sophistiquées sur lesquelles l'équipe a construit sa réputation (technique *CRESU*), une nouvelle approche (réacteur à haute température) ou encore une chambre de combustion, elles-mêmes combinées à des méthodes de sonde laser (*PLP-LIF*), au rayonnement synchrotron ou à la spectrométrie de masse.

Je rappelle ici les résultats obtenus et les perspectives de recherche.

1. Cinétique de réaction entre espèces neutres

Au moyen du réacteur haute température couplé à la technique *PLP-LIF*, j'ai mesuré la constante de vitesse de réaction entre neutres (radical CN avec C_2H_4 et C_2H_6) à hautes températures (300K-1116K). Pour effectuer ce travail, il a fallu d'abord déterminer la température rotationnelle du gaz par spectroscopie du radical CN.

La réaction de $CN + C_2H_6$ montre un bon accord avec les précédents travaux expérimentaux à hautes et basses températures révélant une barrière d'activation. La dépendance en température vient aussi confirmer le modèle théorique établi par Georgievskii et Klippenstein faisant intervenir une réaction à deux états de transition (2TS).

Nous avons exploré pour la première fois la réaction de $CN + C_2H_4$ au-delà de 700K. Cette réaction est régie par un mécanisme d'addition/élimination avec un atome d'hydrogène remplacé par CN. Nos résultats sont en bon accord avec les travaux expérimentaux sur la gamme de température déjà étudiée. Nous avons mis en évidence un large plateau sur la gamme 400-1100K.

La réaction de CN avec l'éthane et l'éthylène demeure rapide à haute température. Cette réactivité est considérable dans les mécanismes de combustion du fait de l'importance du radical CN dans la chimie des flammes.

Aujourd'hui, il reste encore beaucoup de réactions impliquant le radical CN à étudier à hautes températures aussi bien d'un point de vue expérimental que théorique (nouveaux hydrocarbures et surtout détection des produits de réactions) pour comprendre leurs contributions dans des processus réactionnels plus compliqués impliquant des hydrocarbures complexes avec plus de carbones notamment dans le domaine de la combustion ainsi qu'en astrophysique. Une amélioration des conditions de l'écoulement dans le réacteur permettra aussi d'effectuer des études de dépendance en pression pour confirmer son effet sur l'évolution de la cinétique des réactions étudiées. Une mesure plus fiable de la température dans l'écoulement s'avère aussi importante et mérite d'être réengagée.

Une caractérisation de l'écoulement chaud à la sortie du barreau de graphite par des calculs *CFD* forme une partie de thèse en cours (Thèse d'Aline Gardez). Il est aussi possible d'étendre l'idée du réacteur haute température pour construire un nouveau dispositif avec un meilleur chauffage pour atteindre de plus hautes températures.

Ces mesures de cinétique chimique étaient complétées par un calcul, basé sur la théorie *SSH* (*Schwartz-Slawsky-Herzfeld*) du temps caractéristique de la relaxation vibrationnelle du radical CN du niveau vibrationnel $v'' = 1$ de son état électronique fondamental par l'hélium, l'argon et l'azote. Le temps caractéristique de relaxation de CN par l'hélium effectué à l'aide de ce modèle semi-empirique est en très bon accord sur la plage de température 300-2000K avec les calculs SAPT réalisé par F. Lique de l'université du Havre. L'accord est moins bon pour la relaxation de CN par l'argon qui s'effectue encore plus lentement. Les calculs suggèrent que le radical CN ($v''=1$), sous nos conditions expérimentales ($P \sim$ quelques mbar), relaxe sur des temps beaucoup plus longs que le temps hydrodynamique (\sim centaine de μ s). On peut donc considérer les populations CN ($v''=0$) et CN ($v''=1$) séparément.

Il serait intéressant d'étendre ces calculs à d'autres systèmes tel que CN ($v'' \geq 1$) + H₂. Ces collisions non réactives pourraient contribuer, par exemple, à la désexcitation de CN dans les enveloppes circumstellaires des étoiles riches en carbone. En effet, seul CN vibrationnellement froid est observé dans IRC+10216 [1] alors que d'autres radicaux tels que CS[2, 3] ou molécules tels que HCN[4] ont été détectés dans des états vibrationnels excités.

2. Réaction d'attachement électronique

Dans un autre aspect d'étude de réactivité d'espèces chimiques utile à la compréhension de la combustion et à des fins industrielles, on a étudié la réaction d'attachement électronique sur POCl₃ dans la gamme de températures (39K-170K) et dans des conditions d'équilibre thermique avec la technique CRESU. Le coefficient d'attachement électronique de cette réaction a été déterminé ($\sim 10^{-7}$ cm³.molec⁻¹.s⁻¹) montrant une faible dépendance de la température du gaz. Cette réaction présente à basses températures ($T \leq 170$ K) une dépendance en pression caractéristique d'une réaction à trois corps menant à une voie non dissociative avec la production d'un ion négatif stable, majoritairement POCl₃⁻. A plus haute température, c'est plutôt la voie dissociative qui l'emporte avec la production de l'ion POCl₂⁻. Ceci est en accord avec les propositions théoriques établies par Williamson et al et Schuman et al.

Cependant, de possibles améliorations peuvent être effectuées sur le dispositif *CRESU Ion-Molécule* utilisé. D'abord, la vérification de la thermalisation des électrons dans le jet supersonique est une étape indispensable pour les réactions d'attachement électronique. Il est alors envisageable d'effectuer une mesure de la température électronique dans le plasma à l'aide d'une analyse par décharge micro-onde. Cette technique peut aussi être utile pour remonter à la densité des métastables dans le plasma [5].

D'autre part, la dépendance en pression de la réaction d'attachement électronique sur POCl₃ suggère une telle étude tout en s'intéressant aux produits de la réaction et à leurs rapports de branchement. Ceci nous permettra d'autre part de mieux explorer les conditions d'agrégation du réactif.

La technique CRESU est une technique qui permet de produire des écoulements uniformes et froids qu'on peut sonder avec une variété de méthodes incluant la spectrométrie de masse couplée au rayonnement synchrotron [6]. Dans notre cas, l'association de ces techniques pourra nous renseigner, par exemple, sur la dépendance de la réaction d'attachement en température et énergie électronique qu'on peut créer par ionisation au seuil d'un gaz porteur en changeant l'énergie du rayonnement appliquée. En effet le flux d'électrons produit par le canon à électrons qu'on a utilisé (150 μ A ce qui équivaut à $\sim 10^{15}$ électrons/s) est comparable à celui du rayonnement synchrotron (10^{14} - 10^{15} photons/s).

3. Interaction de nanoparticules de carbone avec un rayonnement synchrotron

La dernière partie de ce manuscrit porte sur une étude de l'interaction de la suie produite par combustion avec un rayonnement synchrotron de rayon X mou au synchrotron *SOLEIL*.

Ceci vient sur la base d'autres études supposant un phénomène d'« explosion coulombienne » suite à l'ionisation des nanoparticules et la production d'une cascade d'électrons émis dans les agrégats de suie. La mise au point d'une expérience permettant de faire interagir des nanoparticules de carbone, produits par combustion, avec le rayonnement synchrotron est un véritable challenge expérimental. Durant cette ANR « *NanoPleiades* », on a pu mettre en œuvre un système de production de nanoparticules de suie à l'aide d'un brûleur. Ce système est couplé à une chambre d'ionisation elle-même couplée à un dispositif TOF-MS.

Bien que d'apparence, ce travail a engagé de résultats prometteurs, dans un domaine où très peu de données existent, cet assemblage ne nous a pas permis de détecter un signal de masse de particules nanométriques chargées sur les spectres obtenus. Dans le même but, nous avons réalisé une expérience utilisant un système (CAST) de production de suie laquelle est injectée à travers une lentille aérodynamique vers le même système d'analyse. Cette deuxième tentative n'a pas confirmé nos attentes de détecter des fragments de nanoparticules ionisés.

Au rayon de ces premiers tests il faudrait concevoir un système plus fiable nécessitant ainsi plusieurs améliorations tant sur l'aspect mécanique que fondamental. D'abord de meilleures conditions d'allumage de la flamme sous vide, ainsi qu'un meilleur pompage entre les chambres pour garantir la production d'un jet focalisé permettant aussi la diminution de la contribution du gaz résiduel. Sur un plan plus fondamental, il est nécessaire d'effectuer une étude de dynamique plus approfondie sur la nature du jet produit pour caractériser d'abord son intensité le long de la détente [7] ainsi que son interaction avec le rayonnement X pour déterminer une section efficace optimale en fonction des conditions expérimentales de l'expérience.

Références

1. Bachiller, et al., *a survey of cn in circumstellar envelopes*. Vol. 319. 1997, Les Ulis, FRANCE: EDP Sciences. 9.
2. Highberger, J.L., et al., *Millimeter observations of vibrationally excited CS toward IRC+10216: A new circumstellar maser?* Astrophysical Journal, 2000. **544**(2): p. 881-888.
3. Turner, *Vibrationally excited CS in IRC+10216*. Astron.Astrophysics.182, L15-L18 (1987).
4. Cernicharo, J., et al., *Probing the dust formation region in IRC +10216 with the high vibrational states of hydrogen cyanide*. Astronomy & Astrophysics. **529**.
5. Hancock, G., et al., *Absolute number densities of vibrationally excited N₂ (A) produced in a low pressure rf plasma*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006. **39**(9): p. 1846-1852.
6. Soorkia, S., et al., *Airfoil sampling of a pulsed Laval beam with tunable vacuum ultraviolet synchrotron ionization quadrupole mass spectrometry: Application to low-temperature kinetics and product detection*. Review of Scientific Instruments. **82**(12): p. 124102-8.
7. LeRoy, R.L., T.R. Govers, and J.M. Deckers, *Supersonic molecular beam intensities*. Canadian Journal of Chemistry, 1970. **48**(6): p. 927-933.

